Ueber das Einwirken von Brom auf Azo-Acetessigester, Azo-Isoxazolone und Azo-Pyrazolone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Memminger
aus Tübingen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangen 1913
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Von der Fakultät angenommen am 18. I. 1913.

Meiner lieben Mutter und dem
Andenken meines Vaters.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium zu Tübingen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Carl Bülow ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis auch an dieser Stelle

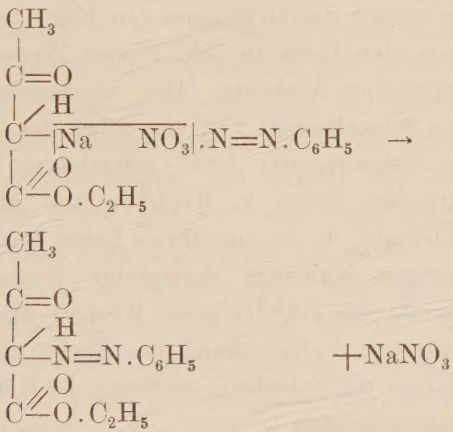
Herrn Professor Dr. Carl Bülow

meinem hochverehrten Lehrer, für seine liebenswürdige Unterstützung bei dieser Arbeit und das mir stets erwiesene Wohlwollen herzlichst zu danken.

Gleichzeitig möchte ich mir erlauben dem verehrten Vorstand des chemischen Institutes Herrn Professor Dr. W. Wislicenus für das mir jederzeit erwiesene liebenswürdige Entgegenkommen während meiner Studienzeit den herzlichsten Dank auszusprechen.

Zur erstmaligen Darstellung von Azophenylacetessigsäure gelangte Viktor Mayer[1]) im Jahre 1877.

Mayer ging von dem Gedanken aus, dass Nitroaethan gleiches Verhalten gegen Natrium, wie der Acetessigester aufwies. Da nun Natriumnitroaethan mit Diazobenzolnitrat reagiert, so versuchte er bei dem Natriumacetessigester die gleiche Reaktion und gelangte so zur Azophenylacetessigsäure.



Den entstandenen Azophenylacetessigester isolierte er nicht, sondern verseifte sofort mit Alkali und kam so zur freien Säure, die er in gelben glänzenden Kristallen erhielt.

Im Jahre 1878 nahm Züblin[2]) diese Arbeit auf. Mayer bekam bei der Darstellung der Azophenylacet-

1) B. 10/2076. 2) B. 11/1418.

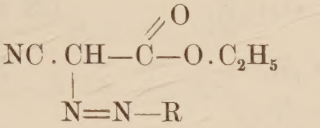
essigsäure ein rotes Harz, von dem er abfiltrierte und darüber weiter keine Untersuchung anstellte. Mit diesem Rückstand beschäftigte sich Züblin eingehend. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt er harte, honiggelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 59,5°, die er als Azophenylacetessigester indentifizierte und Aethylester der Azobenzolacetessigsäure benannte.

In anderer Weise stellten V. von Richter und Münzer[1]) den Benzolazoacetessigester dar. Während Mayer und Züblin auf die Lösung von Acetessigester in verdünnter wässriger Kalilauge salpetersaure Diazobenzole einwirken liessen, nahmen sie die Umsetzung des Natriumacetessigesters in alkoholischer Lösung vor und erhielten anstatt des Gemenges von Ester und Salz der Säure, nur den Ester in sehr reinem Zustand und mit fast theoretischer Ausbeute. Der so dargestellte Ester zeigte den Schmelzpunkt 75°, gegenüber der von Züblin mit dem Schmelzpunkt 59,5° gefundenen Verbindung. Diese Angaben fassen v. Richter und Münzer als Druckfehler auf, da die aus ihrem Ester durch Verseifen mit wässriger Kalilauge dargestellte Säure mit dem Schmelzpunkt des Züblin'schen Körpers übereinstimmt. In der weiteren Untersuchung des Esters gelangten sie beim Erhitzen mit Salzsäure, im Sinne der Ketonspaltung, zum Benzolazoaceton.

Im Jahre 1892 befassten sich E. Bamberger und E. Wheelwright[2]) ebenfalls mit der Darstellung von Benzolazoacetessigester und fanden im Gegensatz zu Mayer, Züblin, v. Richter-Münzer für diesen Körper dem Schmelzpunkt 82—83°. Hierfür suchte K. Kjellin[3]) im Jahre 1897 eine Erklärung zu schaffen.

1) B. 17/1927. 2) B. 25/3201. 3) B. 30/1965.

Bei den Untersuchungen von E. v. Meyer über die Einwirkung von Diazoniumchlorid auf Cyanessigester war festgestellt worden, dass die entstandenen Kupplungsprodukte von der Formel:

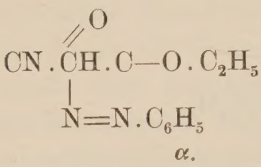


allgemein in zwei Isomeren auftreten. Kjellin hielt es daher für wahrscheinlich, dass diese Isomere sich auf ähnliche Körper des Acetessigesters ausdehnen werden. Für diesen Gedanken fand er in der Verschiedenartigkeit der oben genannten Schmelzpunkte einen Beweis.

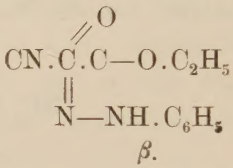
Als er zur Darstellung von Benzolazoacetessigesters überging, gelangte er zu der Tatsache, dass es nicht notwendig ist, zuerst das Natriumsalz des Acetessigesters herzustellen. Er gab vielmehr zu der mit Natriumacetat versetzten alkoholischen Lösung des Acetessigesters die wässrige Diazoniumlösung und erhielt das Reaktionsprodukt sofort fast so gut wie rein. Aus Alkohol umkristallisiert fand er für den Körper bei ziemlich schnellem Erhitzen ähnlich wie Bamberger, den Schmelzpunkt 80—84°. Erweichen trat schon bei 60° ein. Es gelang ihm durch verschiedenartiges Erhitzen des umkristallisierten und des schon geschmolzenen Körpers Resultate zu erzielen, die den oben genannten unter sich verschiedenen gleichkamen. Daraus zieht er den Schluss, dass auch hier Isomere vorliegen, und dass sie sich ineinander überführen lassen. Trotz zahlreicher Versuche gelang es ihm nicht „die beiden“ Isomere zu trennen. B. Marquardt[1]), der über die Kupplungsprodukte von einigen

1) J. f. pr. Ch. 52/160.

Diazoniumverbindungen mit Cyanessigsäure-Aethylester Untersuchungen angestellt hatte, nimmt allerdings folgende Isomerie an:



α.

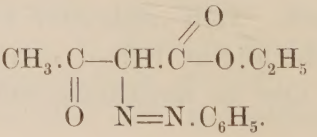


β.

Er bezeichnet die Azoform (α Modifikation) als labil und die Hydrazonform (β Mod.) als stabil. Nach seinem Bericht konnte er die beiden isolieren. Die labile Form liess sich durch Kochen mit Alkohol in die stabile Form überführen.

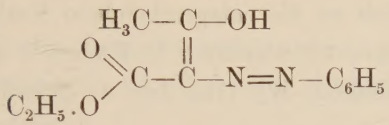
Wenn nun Kjellin von „den beiden" Isomeren spricht, so denkt er sich im Sinne Marquardts auch hier bei den Kupplungsprodukten von Diazoniumverbindungen mit Acetessigester ein Vorkommen von Azo und Hydrazonformen. Diesem Gedanken tritt C. Bülow[1]) im Jahre 1899 in einer Arbeit über Anilinazoacetessigester und seinen Derivaten entgegen. Durch Beweise stellt er fest, dass es sich hier um keine hydrazonartige Verbindungen, sondern um wirkliche Azokörper handelt. Hiermit sind für den Benzolazoacetessigester nur noch Isomerien innerhalb der Azoformel möglich. Nach den Schmelzpunkten liegen drei verschiedene Körper vor. Dementsprechend kann man folgende drei Isomerieformeln aufstellen:

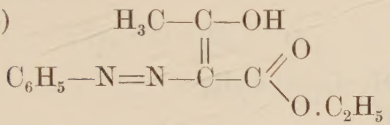
1. Die Ketoform:



1) B. 32/198.

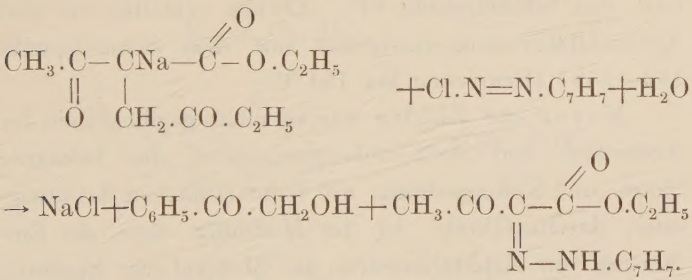
2. Die Enolform mit zwei Stereoisomeren:

a)


b)


Wie weit diese Theorien mit den Tatsachen übereinstimmen wurde in vorliegender Arbeit nicht weiter untersucht.

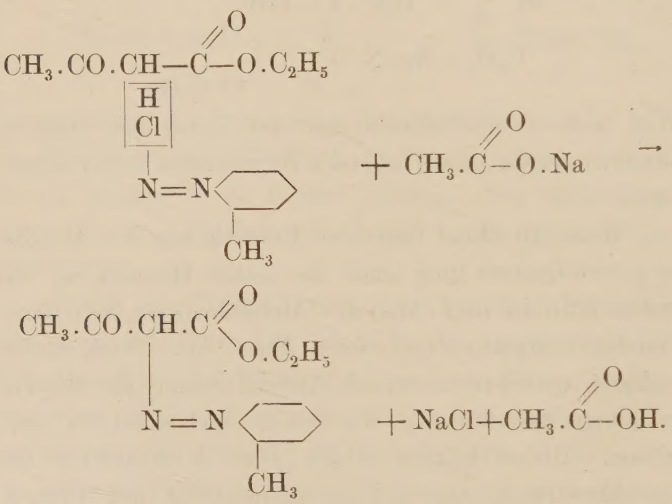
Hand in Hand mit der Entwicklung des Benzolazoacetessigesters ging auch die seiner Homologen. So stellte Züblin nach Meyers Methode (s. o.) die p. Azotoluolacetessigsäure und deren Ester dar. Nach mehrmaligem umkristalisieren aus Alkohol erhielt der letztere in honiggelben Prismen, die den Schmelzpunht 74° aufwiesen. Diesen Körper erhielt auch A. Bischler bei der Einwirkung von p. Diazotoluolchlorid auf Phenylacetessigester als Zwischenprodukt und formuliert:



Den Ester isoliert er nicht, sein Verseifungsprodukt zeigt, wie die von Züblin dargestellte p. Azotoluolacetessigsäure, den Schmelzpunkt 189—190°. Unrichtig benennt er die Verbindung Toluylhydrazon der α—β Diketonbuttersäure anstatt sie als p. Toluidinazoacetessigester zu

bezeichnen und auch so zu formulieren. In gleicher Weise erhielt er die entsprechende o. Verbindung.

Im Jahre 1908 stellten C. Bülow[1]) und Schaub[2]) nach der Methode Kjellin den o. Toluidinazoacetessigester dar



Das Reaktionsprodukt zeigt aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 67°. Ebenso erhielten sie den Anthranilsäureazoacetessigester mit dem Schmelzpunkt 162—163° (Erweichen bei 154°).

Meyer und Züblin war es nicht geglückt bei der Azobenzol und Azotoluolacetessigsäure die bekannte Säure- und Ketonspaltung, wie beim einfachen Acetessigester, durchzuführen. In der Hoffnung, dass die Einführung von Naphtalinresten das Molekul zur Spaltung geneigter mache, stellte G. Oddo[3]) im Jahre 1891 den α und β-Naphtylaminazoacetessigester dar. Für das α-Produkt legte er den Schmelzpunkt 93—94° fest. Leider

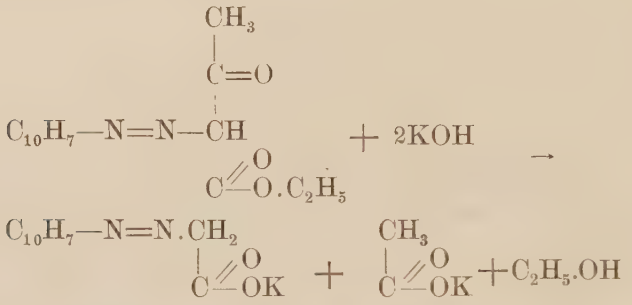
1) B. 26/1881. 2) Tübg. Dissert. 1908. 3) G. Ch. J. 21/264.

sind für den des β-Produktes keinerlei Aufzeichnungen vorhanden.

Oddos Voraussetzungen wurden denn auch durch die Tatsache bestätigt. Es gelang ihm folgende wichtige Formen darzustellen:

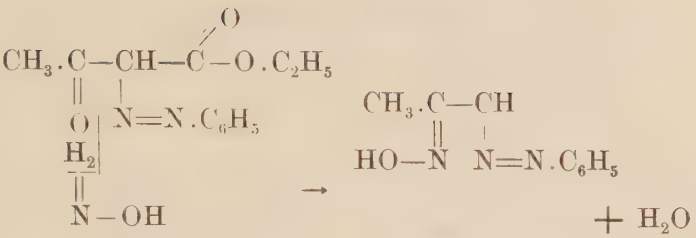
1. $CH_3.CO.CH_2$
$\quad\quad\quad

Auf die Mutterlauge dieses Körpers liess er Salzsäure einwirken und erhielt hierbei in gelben Flocken ein Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 135—140°. Um das Natriumsalz der Naphtylaminazoacetessigsäure konnte es sich hier nicht handeln, da ihr Schmelzpunkt bei 100° liegt. Es war vielmehr die Säurespaltung im Sinne des Acetessigesters eingetreten:

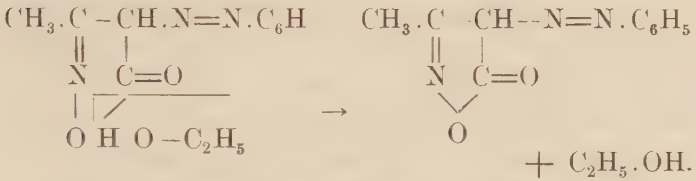


Da es ihm nicht gelungen ist über die Einwirkung von Kalilauge auf den Ester die freie Säure zu erhalten, Natriumkarbonat auf ihn gar nicht einwirkt, und sich demgemäss Naphtylaminazoacetessigsäure gleich verhält wie die Acetessigsäure, nämlich beständig in seinen Estern, unbeständig bei dem Versuch sie zu isolieren, so stellte er die Behauptung auf, dass das Radikal α $C_{10}H_7.N{=}N$ — dem Molekul die Beständigkeit nimmt, die die Reste $C_6H_5.N{=}N$ — und $C_7H_7.N{=}N$ — ihm verleihen. Beiden letztgenannten gleicht das Radikal β $C_{10}H_7.N{=}N$ – in seinen Eigenschaften, denn es ist ihm gelungen auf obige Art und Weise die freie Säure des β.Naphtylaminazoacetessigesters darzustellen.

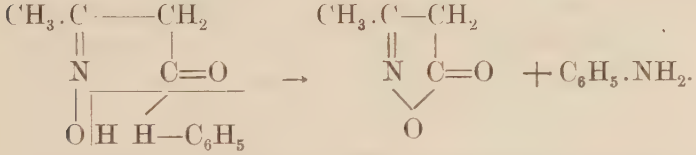
Lässt man auf obige Arylazoacetessigester Hydroxylaminchlorhydrat einwirken, so gelangt man zu den Oximen dieser Verbindungen:



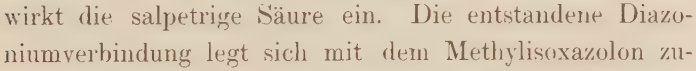
Diese Oxime gehen unter Alkoholaustritt in die Isoxazolone über



Zum ersten Mal wurden Körper dieser Gattung von Knorr und Reuter[1]) im Jahre 1896 dargestellt. Sie liessen auf Acetessiganilidoxim in essigsauerer Lösung salpetrige Säure einwirken. Die hiebei stattfindende Reaktion formulieren sie:

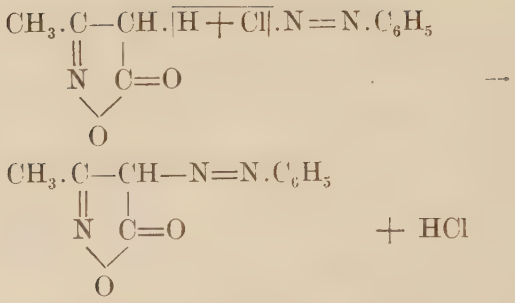


Es entsteht also zuerst durch Abspaltung Methylisoxazolon und Anilin. Auf das frei gewordene Anilin wirkt die salpetrige Säure ein. Die entstandene Diazoniumverbindung legt sich mit dem Methylisoxazolon zusammen und bildet so das 3 methyl 4 anilinazo-Isoxazolon



---

1) B. 27/1174.



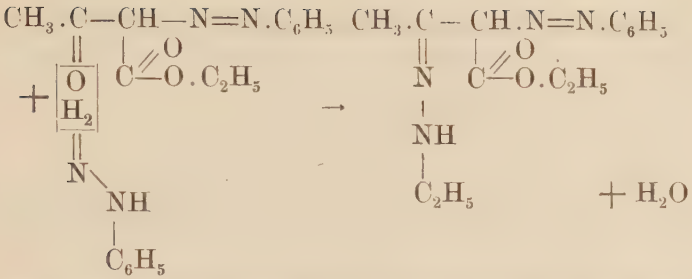
Auf eine andere, im Prinzip aber durchaus ähnliche Art und Weise stellte Schiff[1]) im Jahre 1895 diesen Körper dar. Er liess eine Lösung von Natriumnitrit zu einem molekularen Gemenge von Acetessigester, Hydroxylaminchlorhydrat, Anilin und Salzsäure zufliessen.

Die einfachste Darstellungsweise, die auch wegen der dabei erhaltenen Ausbeute den Vorzug vor den beiden andern verdient, wurde von C. Bülow[2]) im Jahr 1899 bekannt gegeben. 1 Mol. Anilinazoacetessigester wurde in Alkohol gelöst, mit der Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und einem Mol. Natriumacetat in Wasser versetzt, und einige Zeit erhitzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich 3 methyl 4 anilinazo-Isoxazolon in beinahe reinem Zustand ab.

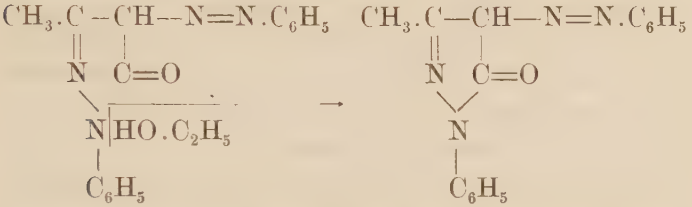
Wenn man nun schliesslich an Stelle von Hydroxylaminchlorhydrat Phenylhydrazin oder Hydrazinhydrat einwirken lässt, so gelangt man zu 1 phenyl, 3 methyl, 4 anilinazo- 5 Pyrazolon und 3 methyl 4 anilinazo 5 Pyrazolon. Diese Reaktion geht in zwei Stufen vor sich.

Zuerst bildet sich das Phenylhydrazon:

1) B. 28/2782. 3) B. 32/206.



das dann weiter unter Alkoholabspaltung in das entsprechende Pyrazolon übergeht.

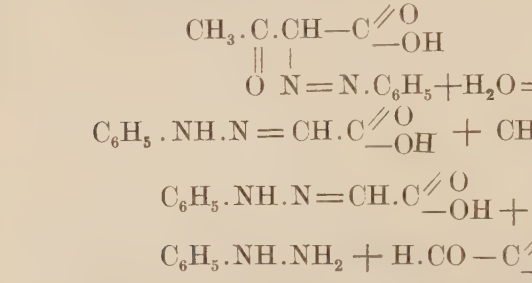


Im Sinne dieser Reaktion stellte ich 1 phenyl 3 methyl 4 anilinazo 5 Phyrazolon und 3 methyl 4 anilinazo 5 Pyrazolon dar.

Eine andere Darstellungsweise, die auf der Spaltung des Acetessigesters beruht, wurde von C. Bülow[1]) im Jahre 1899 veröffentlicht. Erhitzt man Anilinazoacetessigester mit einem Gemisch von konzentrierter alkoholischer Salzsäure und 50 % Alkohol 8 Stunden lang, so scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge von roten und gelben Kristallen ab. Die gelben Kristalle liessen sich durch mehrmaliges Auskochen mit 10 % Alkohol herauslösen. Die zurückgebliebenen roten Kristalle wurden als 1 phenyl 3 methyl 4 anilinazo- 5 Pyrazolon indentifiziert. Die Reaktion vollzieht sich folgendermassen: unter dem Einfluss von Salzsäure spaltet sich beim Kochen ein Teil des Anilinazoacetessigesters und geht

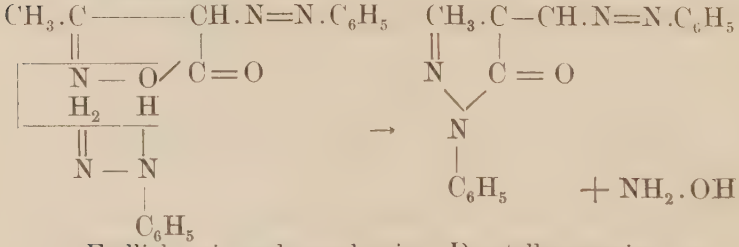
1) B. 32/204.

in das Glyoxylsäurephenylhydrazon über, das dann weiter in seine Komponenten zerfällt.



Das frei gewordene Phenylhydrazin reagiert im Sinne obgenannter Gleichung mit dem unversehrten Anilinazoacetessigester unter Bildung von 1 phenyl 3 methyl 4 anilinazo- 5 Pyrazolon.

Wie von Just[1]) und Pechmann[2]) festgestellt wurde, lässt sich zu diesem Körper auch gelangen, wenn man auf die besprochenen Azoisoxazolone Phenylhydrazin einwirken lässt. Im Sinn einer Verdrängung durch das Phenylhydrazin ohne Zwischenbildung des Hydrazons, geht die Reaktion unter Rückbildung des Hydroxylamins folgendermassen vor sich.



Endlich sei auch noch eine Darstellungsweise von Knorr genannt, der die Diazoniumverbindung auf eine essigsaure Lösung von 1 phenyl 3 methyl 5 Phrazolon einwirken liess, und so das entsprechende Azopyrazolon erhielt.

1) B. 19/1205a. B. 20/2543. 2) An. d. Ch. 238/183.

Aufgabe vorliegender Arbeit war es, zu untersuchen, in welcher Weise Brom auf 1. Azoacetessigester
2. Azoisoxazolone
3. Azopyrazolone einwirkt.

Für 1 und 2 lagen Anilin o.u.p.Toluidin- β.Naphtylaminazo-Acetessigester und die entsprechenden Isoxazolone vor.

Für 3,1 phenyl 3 methyl 4 anilinazo 5 Phrazolon und 3 methyl 4 anilinazo 5 Pyrazolon.

Von halogenierten Azoacetessigesterverbindungen waren bis 1910 nur solche bekannt, die vor dem Zusammenlegen schon im Kern des aromatischen Amins Brom oder Chlor als Substituenten enthielten. Auf diese Art und Weise wurden von K. Kjellin[1]) Kombinationsprodukte von o.m.p.Chlordiazoniumchlorid mit Acetessigester dargestellt.

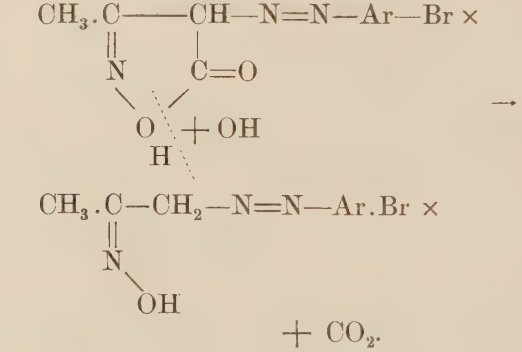
Bromverbindungen, die man durch direkte Einwirkung von Brom auf Anilinazoacetessigester erhält, wurden von C. Bülow und Hecking[2]) dargestellt. Der hierbei entstandene Körper zeigt den Schmelzpunkt 139—140° und entsprach auf Grund seiner Analysen einer Bruttoformel $C_9H_7ON_2Br_5$. Als sie nun Brom auf 3 methyl, 4 anilinazo-Isoxazolon einwirken liesen, gelangten sie in überraschender Weise zu einem Körper, der in Farbe, Schmelzpunkt und seiner Analysenresultate vollkommen dem Bromierungsprodukt des Anilinazoacetessigesters gleich, und somit auch identisch war.

Dieses Reaktionsprodukt schied sich in gelben Kristallnädelchen ab, zwischen denen sich weisse kleine Kristalle vorfanden, die sich leicht in Wasser lösten und als Ammoniumbromid identifiziert wurden. Dieses Auftreten von Bromammonium gab insofern Aufschluss über die

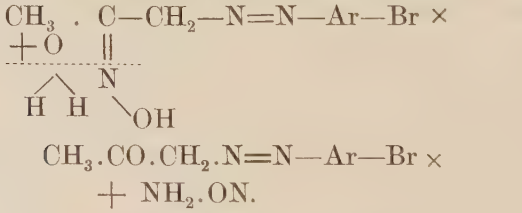
1) B. 30/1966. 2) Tübinger Dissertation 1910.

Art und Weise des Einwirkens vom Brom, als aus ihrem Vorhandensein auf eine Aufspaltung des Isoxazolon-Ringes geschlossen werden konnte.

Der bei der Substitution auftretende Bromwasserstoff veranlasst in gleicher Weise wie Salzsäure und Alkali eine Zerstörung des Ringes unter Kohlensäureabspaltung und Rückbildung des Oxims.



In diesem Körper wird nun die Ketogruppe regeneriert unter gleichzeitiger Abspaltung von Hydroxylamin.



Hydroxylamin zerfällt nun folgendermassen:

$$3\,NH_2.OH = 3\,H_2O + N_2 + NH_3.$$

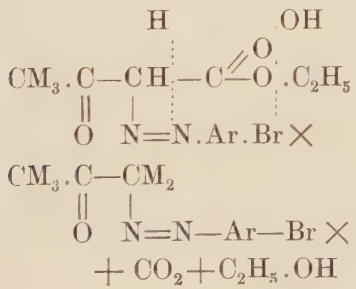
Das frei gewordene Ammoniak vereinigt sich mit dem vorhandenen Bromwasserstoff zu dem gefundenen Ammoniumbromid.

In gleicher Weise wie C. Bülow und Hecking stellte auch ich diese Bromverbindungen dar, mit dem Erfolg, dass meine Resultate mit den ihrigen vollkommen

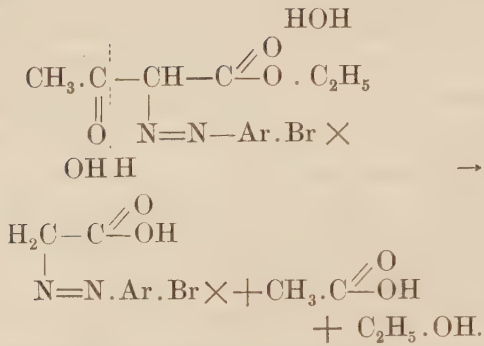
übereinstimmten. Da sie nun bei dieser Arbeit von gleicher Reaktionsfähigkeit des Bromwasserstoffes wie von Salzsäure und Alkali berichtet haben, so lag es nahe, dass Bromwasserstoff in gleichem Sinne auch bei den Acetessigesterverbindungen wirksam sei, nämlich aufspaltend entweder nach Art der Keto- oder Säurespaltung. Hiebei möchte ich auf die oben angeführte Arbeit von G. Oddo zurückkommen. Die Tatsache, dass es ihm gelang die Säure und Ketonspaltung, die von Meyer und Züblin nicht durchgeführt werden konnte, durch Einführung des Radikals $\alpha.C_{10}H_7-N=N-$ an Stelle von $C_6H_5.N=N-$ zu bewerkstelligen, spricht für seine Ansicht, dass die Konsistenzfähigkeit dieser Azoacetessigesterverbindungen von dem Rest abhängt. Wie diese Veränderungen der Eigenschaften des Arylazoacetessigesters mit dem Austausch des $N=N-Ar\times$ gegen ganz bestimmte N=N Aryl Reste zusammenhängt, so kann eine in der Verbindung selbst vorgenommene Aenderung des aromatischen Kerns zu dem gleichen Resultate führen.

Wenn nun Brom durch Substitution in den Kern von $-N=N-Ar\times$ eingetreten ist und ihn so zu einem bestimmten $-N=N.Aryl$ gemacht hat, so wird eine Aufspaltung durch den auftretenden Bromwasserstoff eintreten, die in folgender Weise vor sich geht. Entweder

1.

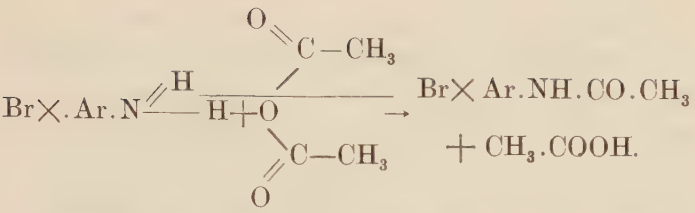


oder 2.



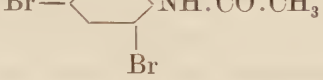
Wie schon oben erwähnt, war durch Analysenresultate festgestellt, dass in das Molekül 5 Bromatome eingetreten waren. Es galt nun festzustellen, wie diese sich auf den Komplex verteilen, das heisst, wieviel Wasserstoffatome im aromatischen Kern durch Brom substituiert worden waren. Nach Lösung dieser Frage musste weiter untersucht werden, ob die restierenden auf den aliphatischen Teil der Verbindung fallenden Bromatome sämtlich durch Substitution eingetreten waren, oder ob vielmehr eine teilweise Anlagerung stattgefunden hatte.

Um die Beschaffenheit des Kernes kennen zu lernen, wurde eine Aufspaltung vorgenommen, die so vor sich geht, dass die —N=N— Bindung zerrissen und das aromatische Amin regeneriert wird. Zu diesem Zweck erhitzt man die alkoholische Lösung der Bromverbindung mit Zinn und Salzsäure solange, bis die anfangs gelbliche Lösung sich entfärbt hat. Man äthert aus und lässt den Aether verdampfen. Es scheidet sich eine weisse Kristallmasse, das aromatische Amin, ab. Da das freie Amin sehr schwer durch Umkristallisieren, selbst unter Zusatz von Tierkohle, sich reinigen lässt, so wurde es durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit in die Azetylverbindung übergeführt.



Mehrmals aus Eisessig mit Tierkohle umkristallisiert zeigte sie in schönen, weissen Kriställchen den Schmelzpunkt 146°.

Die Analysenresultate ergaben eine Bruttoformel $C_8H_7ONBr_2$. Schon durch den Schmelzpunkt dieses Körpers der mit den in der Literatur für 1.4.Dibromacetanilid



angegebenen übereinstimmt war eigentlich die Stellung der beiden Bromatome gegeben. Um einen vollkommen freien Beweis hiefür zu bekommen, wurde der Aufbau der Bromverbindung von Anilinazoacetessigester vorgenommen. Zu diesem Zweck stellte ich die Diazoniumverbindungen von o.m. und p.Bromanilin dar, die dann mit dem Acetessigester zusammengelegt wurden und gelangte so zu o.Bromanilinazoacetessigester, p.Bromanilinazoacetessigester und m.Bromanilinazoacetessigester. Mit diesen Körpern wurde genau ebenso wie beim freien Anilinazoacetessigester die Bromierung vorgenommen. o.Bromanilinazoacetessigester ergab hiebei einen Körper, der mit dem Schmelzpunkt 139° und seinen Analysen dem aus Anilinazoacetessigester dargestellten Bromierungsprodukt vollkommen gleich und somit auch identisch war. Das gleiche traf bei der Bromverbindung von p.Bromanilinazoacetessigester zu, während dagegen die von

m.Bromanilinazoacetessigester den Schmelzpunkt 162 bis 163° gegenüber 139° aufwies. Da durch die Spaltung nachgewiesen war, dass 2 Bromatome im Kern sich befinden, so ist hiemit, da die o. und p.Bromanilinazoacetessigesterverbindung bei der Bromierung die gleichen Produkte lieferte wie die einfache Anilinverbindung, die Stellung derselben festgelegt.

Die beiden Bromatome befinden sich in o. und p.Stellung zur Amidogruppe.

In welcher Weise sind nun die drei übrigen Bromatome in den aliphatischen Teil eingetreten? Auf diese Frage gibt folgende Beobachtung Antwort: Bei den Bromierungen wurde der Arylazoacetessigester in heissem Eisessig gelöst und zur Lösung das Brom in kleinen Mengen zugegeben Hiebei trat jedesmal Aufsieden ein, doch eigentümlicherweise ohne Auftreten von Bromwasserstoff. Erst nach einer bestimmten Zeit setzte diese Entwicklung ein, und Bromwasserstoff entwich in grossen Mengen. Dieses Verhalten des Körpers weist auf eine Addition von Brom an eine Doppelbindung hin, eine Ansicht, die durch die auf Grund von zahlreichen Analysen einwandfrei aufgestellte Bruttoformel $C_9H_7ON_2Br_5$ bekräftigt wird. Wären die drei andern Bromatome alle substituierender Weise in den aliphatischen Rest eingetreten, so müsste eine Bruttoformel $C_9H_5ON_2Br_5$ vorliegen, also zwei Wasserstoffatome weniger vorhanden, sein, was nicht der Fall ist.

Es resultriert nun folgende Behauptung. Im aliphatischen Teil der Verbindung sind zwei Atome Brom angelagert, ein Atom substituiert.

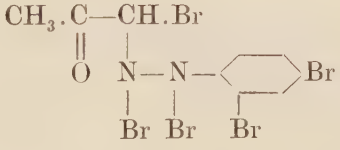
Wo aber ist nun die anlagerungsfähige Doppelbindung zu suchen? Die eine Möglichkeit ist die, dass der Anilinazoacetessigester in seiner Enolform vorliegt.

Dem widerspricht die Tatsache, dass bei diesem Körper auch nicht die geringste Enolreaktion mit Eisenchlorid erhalten werden konnte. Es bleibt somit nur noch die, dass die Bildung –N=N– die zwei Bromatome angelagert hat, ein Vorgang, der mit der Bromierung der Azopyrazolone, die ich später besprechen werde, im gewissen Einklang steht.

Nun ist noch ein Bromatom durch Substitution unterzubringen.

Wie bekannt, sind bei dem Acetessigester die Wasserstoffatome, die an dem, zwischen der Keto- und Carboxylgruppe sich befindenden Kohlenstoffatom sitzen, besonders reaktionsfähig. Man kann daher annehmen, dass auch in vorliegendem Falle, bei der Substitution, dieses Kohlenstoffatom bevorzugt wird. Diese Ansicht wird noch weiter von der Tatsache bekräftigt, dass bei der Spaltung, sei es Säure- oder Ketonspaltung, gerade dieses Kohlenstoffatom im inneren Komplex d. h. im nicht gespaltenen Teil sich befindet, und das ferner, wie später noch bewiesen wird, beide Arten der Spaltung bei der Bromierung erhalten werden, wobei in beiden Fällen stets fünf Bromatome ins Molekul eingetreten sind.

Auf Grund dieser mit Beweisen belegten Erörterungen ist die Berechtigung nicht abzusprechen, dass für den Körper $C_9H_7ON_2Br_5$ folgende Konstitutionsformel aufgestellt wird:



Ueber die Art und Weise der Addition und Substitution, d. h. über die Reihenfolge in der sie vor sich

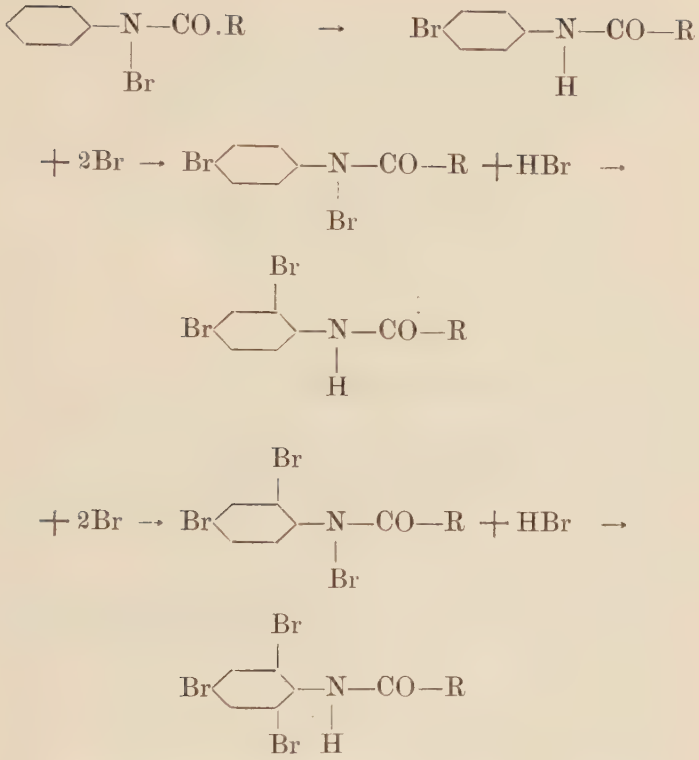
gehen, sei folgende Erklärung, die sich auf Arbeiten von Chattaway und P. Orton[1]) stützt, gegeben.

Bei der Untersuchung der Chlorierungsprodukte von Acetanilid, Benzanilid und ähnliche Körper, fanden sie, dass die Substitution nicht direkt vor sich geht. Vielmehr entstehen zunächst Stickstoffchloride, die dann in die entsprechenden Isomere umgelagert werden. Da Brom leichter noch als Chlor Anilide substituiert, so lag es nahe, dass die Substitution in gleicher Weise wie bei den Chlorierungsprodukten vor sich geht, nämlich unter intermediärer Bildung von Stickstoffbromiden und es gelang ihnen auch in der Tat sie zu fassen.

Diese substituierten Stickstoffbromide werden beim Erhitzen in ihre Isomere übergeführt. Befindet sich in diesen Verbindungen ein Phenylrest, der nicht substituiert ist, so tritt das Bromatom vom Stickstoff in den Kern, während das entsprechende Wasserstoffatom an den Stickstoff wandert. In erster Linie wird das in p.Stellung zur Aminogruppe befindliche Wasserstoffatom ausgetauscht. Bei besetzter p.Stellung treten die in o.Stellung befindlichen Wasserstoffatome in Reaktion. Die Substitutionsfähigkeit des am Stickstoff befindlichen Wasserstoffatoms leidet in keiner Weise durch eine Wiederholung der Isomerisation sodass man zu 2.4.6.Tribromacetaniliden gelangen konnte.

---

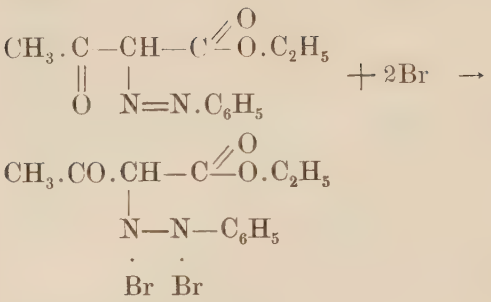
1) J. Ch. S. London 75/1046—54, 77/134—137. B. 32/3537—82, B. 32/3635—38. B. 33/2396—2400.



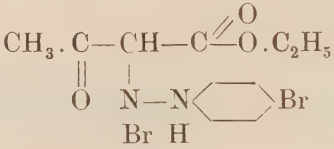
Nie aber tritt das in der Isomeriesation tätige Bromatom in die m.Stellung.

Das gleiche Bild finden wir bei der Bromierung des Anilinazotacetessigesters, mit dem Unterschied, dass keine Wasserstoffatome am Stickstoff vorhanden sind, die substituiert werden können, sondern dass ihr Herantreten an den Stickstoff durch Anlagerung erfolgt. Ist dies geschehen, so geht der Prozess in gleicher Weise vorwärts. Die Bromierung gestaltet sich in folgendem Sinne.

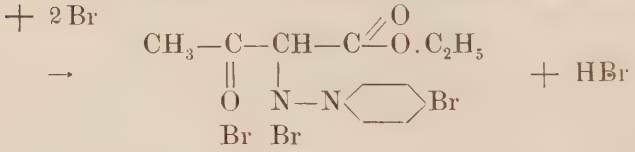
1. Addition



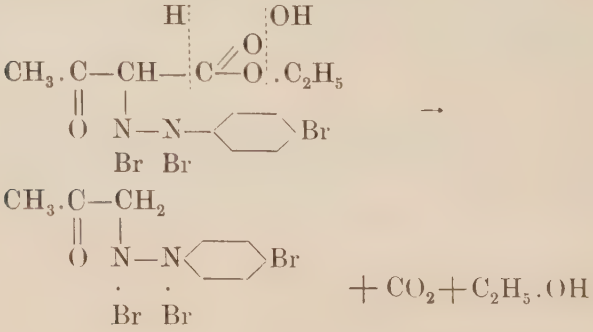
2. Beginn der Isomerisation



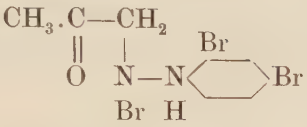
3. Substitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff



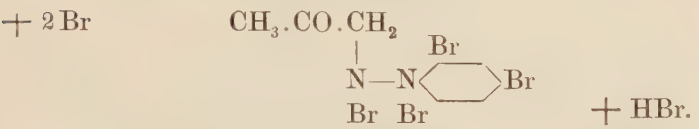
4. Spaltung hervorgerufen durch den auftretenden Bromwasserstoff



5. Neue Isomerisation

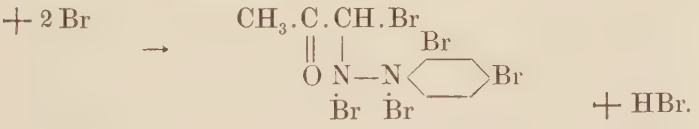


6. Wiederholung des Vorgang 3



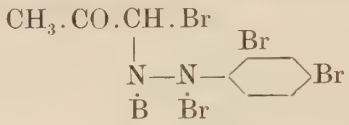
Nun kann was weniger wahrscheinlich ist Isomeriaustausch von seiten des Bromatoms mit dem Wasserstoffatom der CH_2 Gruppe erfolgen und bei weiterem Einfluss von Brom das Wasserstoffatom am Stickstoff durch Brom wieder ersetzt werden, oder es erfolgt

7. sofort durch direkte Substitution die Bildung des Körpers $C_9H_7ON_2Br_5$



Wie früher erwähnt, liefert 3 methyl 4 Anilin -azo-Isoxazolon das gleiche Bromierungsprodukt, indem unter Aufspaltung des Ringes das Keton regeneriert wird. Die hiefür angegebene Formulierung sollte nur grob die Aufspaltung des Ringes vor Augen führen. In Wirklichkeit geht die Einwirkung von Brom in vollkommen analoger Weise wie beim Anilinazoacetessigester vor sich. Es tritt also zuerst ebenfalls Anlagerung an der —N=N— Bindung ein. Sowie der durch die Bromsubstitution des Wasserstoffatoms am Stickstoff frei gewordene Bromwasserstoff auftritt, erfolgt Aufspaltung des Isoxalazolonringes in der oben angeführten Weise. Die weitere Art

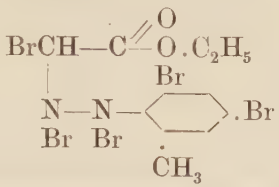
der Einwirkung von Brom auf dieses teilweis bromierte und gespaltene Isoxazolon vollzieht sich genau wie beim Anilinazoacetessigester. Das Endprodukt ist:



Es galt nun weiter zu untersuchen, ob die Einwirkung von Brom auf die Homologen des Anilinazoacetessigesters und des Anilinazo-Isoxazolons stets zu den gleichen Endprodukten führt.

Während p.Toluidin-azo-Acetessigester und p.Toluidin-azo-Isoxazolon diesem Vorbild folgend zu dem gleichen einheitlichen Bromierungsprodukt $C_{10}H_9ON_2Br_5$ mit dem Schmelzpunkt 134—135° führt, das dem des Anilinazoacetessigesters und Isoxazolons vollkommen analog ist, treffen wir bei o.Toluidin-azo-Acetessigester auf eine eigenartige Abweichung. Das Bromierungsprodukt des 3 methyl 4 o.Toluidin-azo-Isoxazolons verhält sich allerdings ebenso wie die p.Verbindung und entspricht daher der gleichen Formel $C_{10}H_9ON_2Br_5$. Die Bromverbindung des o.Toluidin-azo-Acetessigesters zeigt dagegen schon einen ganz anderen Schmelzpunkt, nämlich 111—112° gegenüber dem des Isoxalozons mit 125 bis 126°. Die zahlreichen Analysenresultate der bromierten Acetessigesterverbindungen weisen endlich auf eine Formel $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_5$ hin. Wie oben schon besprochen, sind bei der Einwirkung von Brom auf diese Azoacetessigesterverbindungen beiderlei Spaltung, Säure- und Ketonspaltung möglich. Die bis jetzt besprochenen Bromierungsprodukte gehorchten alle der Ketonspaltung. Anders beim o.Toluidin-azo-Acetessigester. Hier ging die Aufspaltung im Sinne der Säurespaltung vor sich. Es spaltet

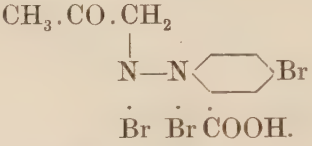
sich auf der einen Seite die Acetylgruppe ab, während die Verseifung des Esters entweder ganz unterbleibt, oder nur intermediär vor sich geht, um sofort dann wieder den Ester zu bilden. Auf diese Weise gelangt man zu einem Körper von folgender Konstitution:



der, der durch Analysrenresultate bewiesenen Bruttoformel $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_5$ entspricht. Die Art und Weise des Eintritts von Brom geht wieder in genau der gleichen Weise, wie beim Anilinazoacetessigester vor sich, d. h. es werden die gleichen Stufen durchlaufen.

Anders verhält sich der Anthranilsäure-azo-Acetessigester bei der Bromierung. Bei den Anilin- und Toluidinverbindungen treten stets 5 Atome Brom in das Molekül ein. Diesen Eintritt scheint die Anwesenheit der Carboxylgruppe zu erschweren. denn man gelangte zu einem Körper in den nur drei Bromatome eingetreten waren. Diesem Bromierungsprodukt kommt auf Grund seiner Analysenresultate die Formel $C_{10}H_9O_3N_2Br_5$ zu. Da nun die Addition zuerst eintritt und die Isomerieumlagerung des addierten Bromatomes, zu einem im aromatischen Kern substituierenden, ebenfalls stets vor der Substitution des einen Wasserstoffatomes im aliphatischen Teil der Verbindung vor sich geht, so besitzt der Bromkörper zwei addierte und ein im aromat. Kern substituierendes Bromatom. Wie schon oben erwähnt, ist bei der Isomerisation stets die p.Stellung vor den andern bevorzugt. Hier greift sie zuerst ein, und erst wenn die p.Stellung besetzt ist, wird die o.Stellung zur

Reaktion herangezogen. Aus diesen Tatsachen heraus besitzt der Körper von der Formel $C_{10}H_9O_3N_2Br_5$ folgende Konstitution:



Es war anzunehmen, dass das Oxim des Anthranilsäure-azo-Acetessigesters bei der Bromierung der gleichen Spaltung unterliegt, wie das entsprechende Isoxazolon, da einerseits bei der durch die Bromierung herbeigeführten Spaltung zuerst intermediär das Oxim wieder gebildet wird, und andererseits das Oxim sehr leicht durch Kochen mit Eisessig in das Isoxazolon übergeführt werden kann. Es sollte daher dieser Bromkörper auch dem durch Bromierung der entsprechenden Acetessigesterverbindung erhaltenen gleich sein. Von dieser weicht er schon in seinem Schmelzpunkt mit 227—228° gegen 216—217° ab. Seine Analysenresultate endlich ergeben einen höheren Brom- und niederen Kohlenstoffgehalt, als das Bromierungsprodukt des Anthranilsäure-azo-Acetessigesters, und führen so zu einem andern Körper, dem allen nach wahrscheinlich die Formel $C_{11}H_9O_4N_2Br_4$ zukommt. Dieser Formel entsprechen auch die Resultate der Brom-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung, während trotz vorsichtigem Verbrennen die für die Kohlenstoffbestimmung erhaltenen zu hoch liegen. Die Bromierung dürfte, was seine Aufspaltung betrifft, so in ähnlicher Weise, wie beim o. Toluidin-azo-Acetessigester, vor sich gegangen sein.

Von grosser Wichtigkeit für die Darstellung dieser Körper ist die Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, da der Verlauf der Reaktion von ihnen abhängt.

Die bis jetzt besprochenen Verbindungen wurden sämtlich bei Wasserbadtemperatur dargestellt, d. h. die Körper wurden bei Wasserbadtemperatur gelöst und nach Beendigung des Bromeintragens weiter auf dem Wasserbad erhitzt.

Aendert man diese Bedingungen dahin ab, dass man Lösen und Weitererhitzen mit starker Flamme auf der Asbestplatte vornimmt, so gelangt man zu Körpern, die sich wesentlich von denen bei Wasserbadtemperatur dargestellten unterscheiden. Sie weisen sämtlich einen höheren Kochlenstoff und niederen Bromgehalt auf. Es hat allem nach den Anschein, als ob die höhere Temperatur Brom abspaltend auf diese Körper einwirkt. Bei keinem von den unter diesen Bedingungen dargestellten Verbindungen konnte eine Abnahme von einem ganzen Atom Brom festgestellt werden, sodass zum Beispiel der Körper $C_{10}H_7ON_2Br_5$ in einen von der Formel $C_{10}H_7ON_2Br_4$ übergegangen wäre, sondern sie betrug etwa ein halbes Atom. In ihrem sonstigen Verhalten gleichen sie vollkommen den bei niederer Temperatur dargestellten Bromverbindungen. Eingehendere Untersuchungen über diese Klasse von Bromkörpern wurden nicht vorgenommen.

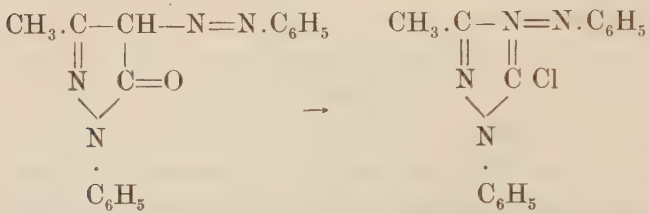
Durch die Einwirkung von Brom auf Phenyl-azo-Acetessigester und Phenyl-azo-Isoxazolone lassen sich so bromierte Phenyl-azo-Acetone und bromierte Phenyl-azo-Essigester darstellen.

In welcher Weise Halogen auf Azopyrazolone einzuwirken vermag, zeigten zuerst A. Michaeli und R. Leonhardt[1]) im Jahre 1903.

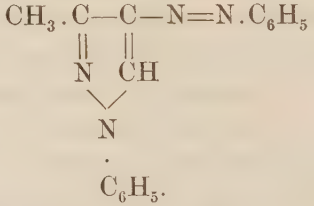
Auf 1 Phenyl 3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon liessen sie Phosphoroxichlorid in grossem Ueberschuss

1) B. 36/3597.

bei 120—125° im geschlossenen Rohr einwirken. Wie vorauszusehen war, griff hiebei die Chlorierung in der Ketogruppe ein und führte so das Pyrazolon in das entsprechende Chlorpyrazol über.



Dieses Chloratom ist hier sehr fest gebunden, denn es lässt sich weder durch Behandlung mit wässriger noch alkoholischer Kalilauge ersetzen. Dagegen führt naszierender Wasserstoff alkalischen Ursprungs das Chlorid sofort in das Pyrazol über.



Anders gestaltet sich die Einwirkung des Halogens, wenn es als solches direkt auf das Azopyrazolon einwirkt. So liessen A. Eibner und Lau[1]) in ihrer Arbeit über gemischte Azoverbindungen Brom in Chloroform auf das 1 Phenyl 3 methyl 4 Anilinazo 5 Pyrazolon einwirken und gelangten so zu einem Körper dem sie die Formel $C_{16}H_{12}ON_4Br_6$ zusprachen. Seinem Charakter nach bezeichneten sie dieses Bromid als ein Perbromid, ähnlich dem von P. Freer aus p.Brombenzol-azo-Isopropylen dargestellten Perbromid. Freer[2]) hatte in gleicher Weise wie Eibner und Lau – d. h. es liegen

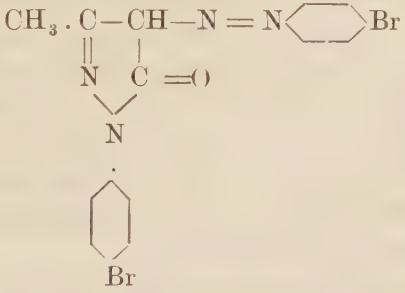
1) Z. 1906,2/433. 2) B. 30/736.

auch hier keinerlei Angaben über die bei der Reaktion beobachteten Temperaturbedingungen vor — die Darstellung seines Perbromids durchgeführt.

$$Br.C_6H_4.N=N-C(CH_3)=CH_2 + Br \rightarrow C_9H_9N_2Br_6$$

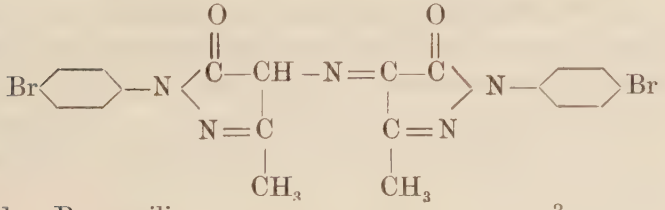
Dieses Perbromid zeigt in rhomboedrischen Kristallen unter Zersetzen den Schmelzpunkt 91°. Durch Verdunsten einer Lösung des Perbromids in Alkohol gelangte er zu einem Körper, der 1 Bromatom weniger enthielt, und dem der Schmelzkunkt 102° und die Formel $C_9H_9N_2Br_6$ zukam.

Durch Behandeln mit Ammoniak gelang es Eibner und Lau ihr Perbromid in das 1 p. Bromphenyl 3 methyl 4 p. Bromanilin-azo-5 Pyrazolon überzuführen.



Den Beweis für diese Konstitutionsformel erbrachten sie

1. aus dem Verhalten des Körpers gegen Natronlauge oder besser Alkoholat. Hiebei bildet sich eine durch Wasser zerlegbare Natriumverbindung,
2. aus seiner Spaltung durch Zinn und Salzsäure. Hiebei entstand p. Dibromrubazonsäure:



und p. Bromanilin.

Dies waren die Anhaltspunkte für die Darstellung dieser Körper. Leider war es von Eibner und Lau versäumt worden einen Schmelzpunkt für das Perbromid und die entsprechenden Analysenresultate für die von ihnen aufgestellte Formel anzugeben, sodass es schwer war eine eventuelle Idendität der Körper vollkommen zu beweisen.

In der Darstellung und weiteren Behandlung dieses Perbromids ist es mir gelungen, einige für diese Körperklasse charakteristische Eigenschaften zu beobachten, die denen des von Peter Gries[1]), Nölting[2]), Bamberger[3]) und Schmachtenberg[4]) bearbeiteten Diazobenzolperbromids sehr ähnlich sind. Bei beiden Arten von Körpern finden wir eine äusserst grosse Zersetzlichkeit mit der Tendenz aus dem Perbromid in das einfache Bromid überzugehen. Bei dem Diazobenzolperbromid ist dieses Streben so heftig, dass man es als Bromierungsmittel benützen kann, wobei es stets als Benzoldiazoniumbromid und freies Brom reagiert. So gelangte Schmachtenberg durch Einwirken von Azeton auf das Perbromid zu Dibromazeton:

$$CH_3.CO.CH_3 + C_6H_5{-}N = N \equiv Br_3 \rightarrow$$
$$CH_3.CO.C\begin{matrix}H\\Br\\Br\end{matrix} + C_6H_5{-}N = N{-}Br + 2HBr.$$

Diese Reaktion ist durch ihre Heftigkeit ganz besonders dazu angetan die Leichtigkeit der Zersetzung hervorzuheben.

Bei den Perbromiden der Azopyrazolone ist diese Zersetzlichkeit, wenn auch nicht ganz so heftig, so doch nicht viel weniger stark. Die erste Beobachtung in dieser

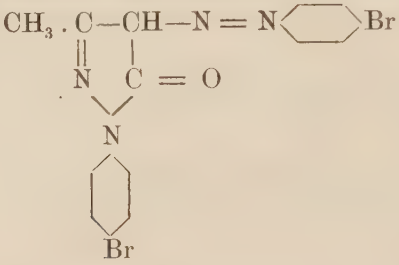
1) A. 137/50. 2) B. 25/3338. 3) B 27/1275. 4) Tübing. Dissert. 1908.

Art machte ich beim Versuch das Perbromid umzukristallisieren. Zu diesem Zweck wurde der Körper mit Eisessig erhitzt, wobei ziemlich rasch Zersetzung eintrat, die man an dem Auftreten braunroter Bromnebel erkennen konnte. Das resultierende bedeutend heller gefärbte Produkt zeigte denn auch eine ganz andere Zusammensetzung. Ebenso konnte bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ein gleiches Verhalten beobachtet werden. Der Körper schmilzt erst nach vorheriger Bromabspaltung.

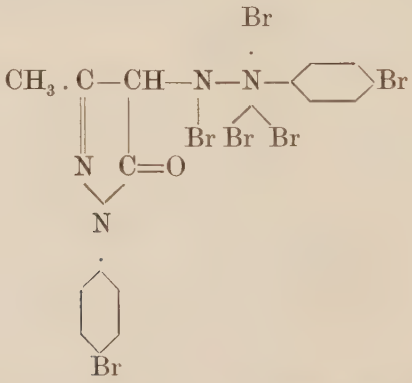
Diese Eigenschaften wiesen bei einem Vergleich mit dem Diazobenzolperbromid auch auf eine bei blossem Stehen an der Luft sich vollziehende Zersetzung hin, die auch festgestellt werden konnte.

Bei der Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung des Körpers hatte man so mit zwei Schwierigkeiten zu rechnen. Erstens mit der Unmöglichkeit des Umkristallisierens, zweitens mit der Zersetzlichkeit an der Luft. Daher musste die Darstellung mit vollkommen reinem Ausgangsmaterial und so rasch wie möglich vorgenommen werden. Der unter diesen Bedingungen dargestellte Körper entsprach durchaus nicht dem von Eibner und Lau mit der Formel $C_{16}H_{12}ON_4Br_6$ belegten Perbromid, sondern wie seine Brombestimmung ergab, einer Verbindung $C_{16}H_{12}ON_4Br_5$. Setzt man diesen Körper einer zehntätigen Einwirkung der Luft aus, so weisst er eine Abnahme von nahezu 16,5 % Brom auf. Diese Abnahme geht mit der Zeit immer weiter, doch ist die Schnelligkeit der Abspaltung umgekehrt proportional der schon abgespaltenen Brommenge d. h. je weniger Brom sich im Körper befindet, um so langsamer wird es abgespalten.

Die Möglichkeit ist vorhanden und es ist theoretisch auch erklärlich, dass ein Körper der Formel $C_{16}H_{12}ON_4Br_6$ entsteht, den man auf Grund seines Reduktionsproduktes



und seiner Analogie mit dem Diazobenzolperbromid folgende Konstitutionsformel:



zusprechen kann, die mit dem fünfwertigen Stickstoff übereinstimmend mit der Ansicht Dimroth's über Diazobenzolperbromid, auf Grund der unsymetrischen Belastung der beiden Stickstoffatome, für die leichte Zersetzlichkeit spricht.

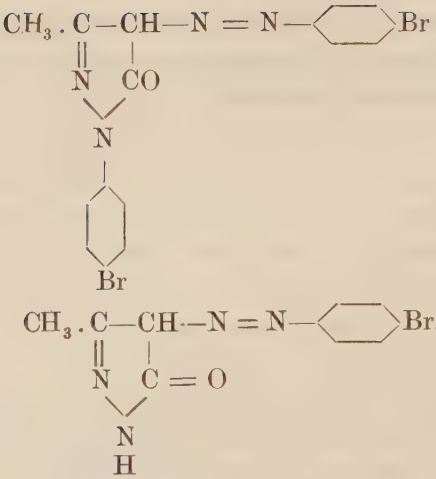
Doch ist es mir, wie schon oben erwähnt, trotz raschester Arbeit und peinlichster Beobachtung sämtlicher Möglichkeiten zur Verhütung einer Zersetzung

1) B. 40/2386.

nicht gelungen ein Perbromid mit 6 Atomen Brom darzustellen, sondern ich konnte nur zu einem mit 5 Bromatomen im Molekul gelangen.

Vollkommen gleich verhält sich das Perbromid von 3 methyl 4 anilin-azo 5 Phyrazolon. Auch hier ist es nicht gelungen eine Verbindung darzustellen die in ihrer Zusammensetzung der dem Eiber'schen Körper analogen Formel $C_{10}H_9ON_4Br_5$ entspricht, sondern die erste Brombestimmung wies mit einem Bromgehalt von 61,17 % vielmehr auf eine um 1 Atom Brom ärmere Verbindung $C_{10}H_6ON_4Br_4$ hin. Da die nächste Brombestimmung auch hier nahezu um 5 % hinter der ersten zurückbleibt, so waren die Resultate bei den Perbromiden von 1 phenyl 3 methyl 4 anilin-azo 5 Pyrazolon und 3 methyl 4 anilin-azo 5 Pyrazolon, obwohl die jeweiligen ersten Bromanalysen stimmten, meiner Ansicht nach nicht Beweis genug für diesen Brombestimmungen entsprechende Formeln, vielmehr zwangen die der Reihe nach ausgeführten Bromanalysen zur Annahme, dass es nicht möglich ist zu einer vollkommen einwandfreien Aufstellung einer Formel für die Perbromide zu gelangen.

Beim Erhitzen mit Eisessig verlieren diese Perbromide Brom ohne aber zu einem einheitlichen Körper zu führen, denn je öfter man die Körper mit Eisessig auskocht, und je grösser die angewandte Menge des Eisessigs ist, um so stärker ist die Bromabnahme, sie führt aber niemals bis zu dem entsprechenden Dibromid. Lässt man nun endlich Ammoniak conc. auf diese Körper einwirken, so geben sie in heftiger Reaktion den gesamten angelagerten Bromgehalt ab, und gehen so unter Beibehaltung der substituierenden Bromatome in



u.

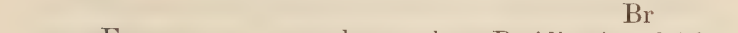
über.

Wie im Jahre 1862 Davidson gezeigt hat, wirkt Pyridin auf halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen dergestalt ein, dass das Pyridin, analog dem Verhalten von Triaethylamin und Triaethylphosphin, sich addiert, wobei es zur quarternaeren Ammoniumbase wird. Davidson liess Pyridin auf Aethylenbromid einwirken. Hiebei färbt sich die Flüssigkeit dunkel und wird zuletzt braun, ohne dass sich hiebei Kristalle abscheiden. Erhitzte er aber auf 100°, so ging die Einwirkung sehr rasch vor sich und das Gemisch erstarrt nach einigen Stunden zu einer fast schwarz gefärbten kristallinischen Masse, aus der er durch Umkristallisieren aus Alkohol seideglänzende Tafeln erhielt, denen er auf Grund der ausgeführten Analysen, da ihm die Konstitution des Pyridins noch nicht bekannt war, die Formel $\left[C_2H_4 \begin{matrix} C_5H_5N \\ C_5H_5N \end{matrix}\right]Br_2$ gab.

---

1) A. 21/254.

In ähnlicher Weise stellte Bamberger 1887 durch Einwirken von Pyridin auf Bromacetophenon das Pyridinphenazylbromid dar.



Es war nun anzunehmen, dass Pyridin in gleicher Weise wie oben auf die Bromverbindung von o.Tol. azo-Isoxazolon u. o.Tol. azo-Acetessigester desgleichen von Anthranils-azo-Acetessigester einwirkt. Doch wie der Versuch ergab, scheint die Einwirkung verschiedentlich anders vor sich zu gehen.

Lässt man eine alkoholische Pyridinlösung auf derartige Bromierungsprodukte sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie bei Siedehitze einwirken, so erhält man eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit. Der Farbumschlag der Lösung weisst darauf hin, dass das Pyridin mit dem Bromierungsprodukt in Reaktion getreten ist. Aus dieser Lösung konnte selbst auf Zusatz von Wasser kein fester Körper abgeschieden werden. Erhöht man durch Eindampfen die Konzentration, so scheidet sich ebenfalls kein kristallisierter Körper ab, sondern ein rot gefärbtes Oel. Zu dem gleichen negativen Resultat gelangt man, im Gegensatz zu der Darstellungsweise von Davidson oder Bamberger, wenn man Pyridin direkt, sei es bei Siedehitze oder Zimmertemperatur, auf die Bromverbindungen einwirken lässt. Trotz grösster Vorsicht konnte in beiden Fällen kein kristallisierter Körper erhalten werden, sondern das Endprodukt war stets ein rubinrotes Oel, das sich nicht zur Kristallisation zwingen liess. Die Beobachtung endlich, dass das Auflösen des Bromkörpers in Pyridin, unter lebhafter Wärmeentwicklung vor sich ging, liess erkennen, dass die Höhe der Reaktionstemperatur der kristallförmigen Abscheidung

des Reaktionsproduktes im Wege stand. Trägt man dieser Erwägung Rechnung, und führt die Einwirkung des Pyridins unter Eiswasserkühlung durch, so löst sich wie sonst die Bromverbindung mit dunkelroter Farbe in Pyridin, ohne dass die Lösung auch bei längerem Stehen, Kristalle abscheidet. Setzt man aber zu dieser Lösung bis zum Sättigungsgrad Wasser zu, so schiesst fasst sofort die Pyridinverbindung in prächtigen rubinroten Nadeln vom Schmelzpunkt 151° an. Wie nun die Analysenresultate ergaben, hat man es hier nicht mit einem einfachen Additionsprodukt des Pyridins zu tun, vielmehr scheint eine teilweise Spaltung zustande gekommen zu sein, auf die, die aus den Analysen berechnete Formel $C_{11}H_8N_3Br_3$ hinweist. Nähere Untersuchungen über diesen Körper, der sich sehr leicht aus Alkohol umkristallisieren lässt, wurden nicht vorgenommen.

Etwas anders gestaltet sich das Verhalten der Bromverbindung von o.Tol.azo-Acetessigester gegen Pyridin. Während Pyridin sehr rasch auf die Bromverbindung des Isoxazolons einwirkt, so geht die Einwirkung sehr langsam vor sich. Denn wie der erste Versuch ergeben hat, schied sich bei kurzem Stehen eine rote amorphe Masse ab, die beim Umkristallisieren die rote Farbe verlor und als gelber Rückstand sich als unverändeter Bromkörper erwies. Lässt man mehr Pyridin 12 Stunden lang auf die Bromverbindung einwirken, filtriert vom Ungelösten ab und gibt Wasser bis zur Sättigung zu, so gelangt man zu feinen roten Kristallen vom Schmelzpunkt 141—142°.

Aus diesem verschiedenen Verhalten der Bromverbindung von o.Toluidin-azo-Acetessigester und 3 methyl 4 o.Toluidin-azo-Isoxazolon gegen Pyridin, ergibt sich

ein weiterer Beweis für die Verschiedenheit ihrer Bromverbindungen selbst, die oben schon nachgewiesen wurde.

Desgleichen reagiert die Bromverbindung von Anthranilsäure-azo-Acetessigester mit Pyridin. Doch scheint auch hier die Carboxylgruppe die Art und Weise der Einwirkung zu beeinflussen. Denn während Pyridin mit der Bromverbindung von o.Toluidon-azo-Acetessigester und 3 methyl 4 o.Toluidin-azo-Isoxazolon unter Bildung von intensiv rot gefärbten Körpern reagiert, so schlägt hier die Farbe plötzlich nach braun um, und man erhält beim Einengen der Lösung mit Wasser in seideglänzenden braunen Nadeln die Pyridinverbindung mit dem Schmelzpunkt 181°.

Sämtliche derartige Pyridinverbindungen zeichnen sich durch leichte Löslichkeit in Alkohol, Unlöslichkeit in Wasser, gutes Kristallisierungsvermögen und prächtige Farbe aus.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Ausgangskörper.

o. Toluidin-azo-Acetessigester.

66 gr o. Toluidin werden in 168 gr conc. Salzsäure + 336 gr Wasser aufgenommen und mit 42 gr Natriumnitrit in 120 gr Wasser diazotiert. Es werden nun 78 gr Acetessigester in 600 ccm gewöhnlichen Alkohol gelöst und hiezu 168 gr Natriumacetat in 140 gr Wasser zugegeben. Zu dieser Mischung lässt man unter Rühren und Eiskühlung (Temperatur nicht über 10°) die Diazoniumlösung fliessen. Um die Abscheidung von öligem Produkt zu vermeiden, gibt man von Anfang der Kombination an in Mengen, die dazu fliessenden Diazoniumlösung entsprechen, noch etwa 1200 ccm gew. Alkohol zu. Das Kombinationsprodukt scheidet sich nach einiger Zeit in feinen gelben Nadeln ab. Man lässt über Nacht stehen und nutscht dann ab.

Die Ausbeute ergab 132 gr. Schmelzpunkt: 67°. = 89 % der Theorie.

o. Toluidin-azo-Acetessigester.

Die Darstellung wurde unter Anwendung gleicher Mengen und gleicher Bedingungen wie beim o. Produkt vorgenommen.

Es wurde eine Ausbeute von 138 gr erzielt, die 93 % der Theorie entsprechen. In feinen gelben Kristallen zeigt der Körper den Smp. 74—75°.

Anthranilsäure-azo-Acetessigester.

68,5 gr Anthranilsäure werden in 140 gr conc. Salzsäure + 280 gr Wasser heiss gelöst, zur feinen Abscheidung rasch abgekühlt mit 36 gr Natriumnitrit in 100 gr Wasser diazotiert und mit 65 gr Acetessigester in 600 ccm gew. Alkohol, dem 168 gr Natriumacetat in 140 gr Wasser zugesetzt sind, kombiniert.

Die Diazotierung wurde bei scharfer Kühlung sehr schnell zu Ende geführt und die Kuppelung bei kräftigem Rühren (Rührwerk) und einer Höchsttemperatur von + 5° vorgenommen.

Ausbeute: 130 gr = 93,5 % der Theorie. Schmelzpunkt: 153°.

Naphtylamin-azo-Acetessigester.

72 gr Naphtylamin werden in heisser Salzsäure (250 gr conc. Salzsäure in 1000 ccm Wasser) aufgenommen, verkocht und die heisse Lösung in Eiswasser gestellt. Um die Abscheidung des salzsauren Naphtylamins möglichst fein zu gestalten, rührt man während der Abkühlung. Es wird nun mit 36 gr Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert, die Diazoniumlösung filtriert, und mit 250 ccm Alkohol versetzt. Dieses Gemisch lässt man in eine Lösung von 65 gr Acetessigester in 500 ccm Alkohol, der 350 gr Natriumacetat in 300 ccm Wasser zugesetzt ist, langsam unter scharfem Rühren und Kühlen — die Temperatur darf höchstens bis 7° steigen — einlaufen. Man fügt während des Einlaufens 1500 ccm gew. Alkohol in kleineren Mengen

zu. Ist alles eingetragen, so lässt man, nachdem man die Kühlung entfernt hat, bei Zimmertemperatur noch zwei weitere Stunden rühren. In dieser Zeit scheidet sich der Naphtylamin-azo-Acetessigester in einer gelben Kristallmasse aus.

Ausbeute: 128 gr = 90% der Theorie. Schmelzpunkt 73°.

3 methyl 4 o. Toluidin-azo-Isoxazolon.

11,5 gr o. Toluidin-azo-Acetessigester werden in 100 ccm absolutem Alkohol heiss gelöst und vom ungelösten abfiltriert. Zur heissen Lösung gibt man allmählich ein Gemenge von 3,5 ccm hinzu. Ist das Eintragen beendet, so bleibt die Lösung beim Weiterkochen noch zehn Minuten klar, und scheidet dann das Reaktionsprodukt in gelben Nadeln ab, wobei die Flüssigkeit erstarrt. Es wird nun abgenutscht und getrocknet.

Die Ausbeute ergab 9,4 gr Isoxazolon — 93% der Theorie.

Aus Alkohol umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 160°.

3 methyl 4 p. Toluidin-azo-Isoxazolon.

Man löst 11 gr p. Toluidin-azo-Acetessigester heiss in 95 ccm abs. Alkohol. 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden zusammen mit 7 gr Natriumacetat in 55 ccm Wasser aufgenommen. Diese Lösung gibt man in kleinen Mengen der ersteren zu, und kocht, nachdem das Eintragen beendet war noch 12—15 Minuten weiter. In dieser Zeit beginnt die Abscheidung des Reaktionsproduktes, und in Kurzem ist das Ganze zu einem festen, gelben Kristallbrei erstarrt, der abgenutscht und getrocknet eine Ausbeute von 8,8 gr ergab. Dies ent-

spricht 91,5 % der Theorie. Aus gew. Alkohol umkristallisiert erhält man das p.Toluidin-azo-Isoxazolon in feinen gelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 201°.

3 methyl 4 Naphtylamin-azo-Isoxazolon.

14,5 gr Naphtylamin-azo-Acetessigester löst man heiss in 100 ccm abs. Alkohol. Zur heissen Lösung wird nun allmählich, 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat + 7 gr Natriumacetat in 50 ccm Wasser gelöst, zugefügt. Sind $^2/_3$ der Lösung eingetragen, so scheiden sich braungelbe Flocken ab. Man gibt nun das letzte Drittel der Lösung auf einmal zu, verdünnt mit weiteren 150 ccm Alkohol, kocht einige Zeit und lässt dann erkalten. Der ausgeschiedene Körper wird abgenutscht und getrocknet.

Ausbeute: 11,8 gr = 91 % der Theorie.

Aus Alkohol kristallisiert der Körper in gelben Nadeln aus, die unter Schwarzfärbung den Schmelzpunkt 200—201° aufweisen.

Oxim des Anthranilsäure-azo-Acetessigesters.

20 gr Anthranilsäure-azo-Acetessigester werden in 180 ccm heissem Alkohol gelöst. Zur heissen Lösung gibt man 5,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat + 11 gr Natriumacetat in 80 ccm Wasser allmählich zu. Nach beendetem Eintragen erhitzt man noch vier Stunden weiter. Die Lösung bleibt klar und scheidet erst beim Erkalten das Reaktionsprodukt ab. Es ergab sich hiebei eine Ausbeute von 20 gr, die 93 % der Theorie entsprechen.

Aus Alkohol umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 206° nachdem seine Farbe in Schwarz umgeschlagen war.

o. Bromanilin-azo-Acetessigester.

8,6 gr o. Bromanilin werden in einem Gemenge von 14 gr conc. Salzsäure + 28 ccm Wasser aufgenommen und mit 3,6 gr Natriumnitrit in 10 ccm Wasser gelöst, diazotiert.

Die Diazoniumlösung wird unter Beobachtung der gleichen Temperaturverhältnisse wie bei der Darstellung des Anilin-azo-Acetessigesters mit einer Lösung von 6,5 gr Acetessigester in 50 ccm Alkohol, der 14 gr Natriumacetat in 10 ccm Wasser gelöst zugesetzt ist, kombiniert. Das hellgelbe Reaktionsprodukt zeigt mit einer Ausbeute von 14 gr, die 90% der Theorie entsprechen, aus Alkohol umkristallisiert, in schönen Nadeln den Schmelzpunkt 88°.

p. Bromanilin-azo-Acetessigester.

Darstellung genau wie bei der o. Verbindung.

Diazoniumlösung:	17,2 gr p. Bromanilin.
	7,2 gr Natriumnitrit.
	28 gr conc. Salzsäure.
	56 gr Wasser.
Kombinationsgemenge:	13 gr Acetessigester.
	100 ccm Alkohol.
	28 gr Natriumacetat.
	20 ccm Wasser.

Der Körper wurde in einer Ausbeute von 29,5 gr erhalten. Dies entspricht 94,2% der Theorie. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt er den Schmelzpunkt 91°.

m. Bromanilin-azo-Acetessigester.

17,2 gr m. Bromanilin werden in einer Lösung von 28 gr conc. Salzsäure in 56 ccm. Wasser aufgenommen,

und mit 7,2 gr Natriumnitrit in 20 gr Wasser gelöst diazotiert. Die filtrierte Diazoniumlösung wird mit 13 gr Acetessigester in 100 ccm Alkohol unter Zusatz von 28 gr Natriumacetat in 20 gr Wasser bei 8—10° kombiniert. Es scheidet sich fast sofort das hellgelbe Reaktionsprodukt ab. Man nutscht ab und trocknet.

Die Ausbeute betrug 29 gr = 93% der Theorie.

Der aus Alkohol umkristallisierte Körper schmilzt bei 104—105°.

Darstellung der Bromierungsprodukte.

Bromverbindung des Anilin-azo-Acetessigesters.

$C_9H_7ON_2Br_5$.

8 gr Anilin-azo-Acetessigester werden bei Wasserbadtemperatur in 30 ccm Eisessig gelöst. Zur Lösung gibt man 27,5 gr Brom in 27,5 gr Eisessig allmählich in kleinen Mengen zu. Es tritt sofort lebhaftes Erwärmen und Aufsieden ein. Nach einiger Zeit, im Verlauf des Eintragens von Brom, beginnt starke Bromwasserstoffentwicklung. Ist alles Brom eingetragen, so erhitzt man noch eine starke Stunde auf dem Wasserbade weiter. Hiebei scheiden sich gelbe Kristalle ab, die das Ganze zu einem Kristallbrei erstarren lassen. Die Ausbeute betrug 15 gr. Gibt man vorsichtig zu der Mutterlauge des Körpers soviel Wasser, dass die Lösung gesättigt ist, d. h. dass der nächste Tropfen Wasser eine bleibende Trübung in der Lösung verursacht, und lässt über Nacht stehen, so scheiden sich noch 2,5 des Reaktionsproduktes ab. Es ergibt sich sonst eine Gesamtausbeute von 17,5 gr, die 93% der Theorie entsprechen.

Aus Eisessig kristallisiert die Bromverbindung in gelben kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 139° aus.

Analysen.

1. 0,1740 gr „ 0,2925 gr AgBr = 71,54 % Br.
2. 0,1875 gr „ 0,1334 gr CO_2 = 19,40 % C.
„ 0,0256 gr H_2O = 1,53 % H.
3. 0,1702 gr „ b. 744 mm u. 18° 7,7 ccm N = 5,11 % N.

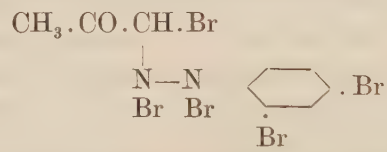
gef. C 19,4 %, H 1,53 %, N 5,11 % Br 71,54 %.

Berechnet für die Formel $C_9H_7ON_2Br_5$.

C 19,32 %, H 1,25 %, N 5,01 %, Br 71,56 %.

Für diese und folgende Bromierungen bediente ich mich eines Erlenmeyers mit aufgeschliffenem Kühler und seitlich angeschmolzenem Tropftrichter. Dieser Apparat ermöglicht es ohne den geringsten Verlust an Brom und Lösungsmittel die Bromierung in jeder Schnelligkeit vorzunehmen.

Bromverbindung von o. Bromanilin-azo-Acetessigester.



Darstellung genau wie bei der Bromverbindung des Anilin-azo-Acetessigesters.

8 gr. o. Bromanilin-azo-Acetessigester
30 ccm Eisessig
18,4 gr Brom
18,4 gr Eisessig.

Ausbeute des Reaktionsproduktes 12 gr = 85 % der Theorie.

Aus Eisessig umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 139°.

Analysen.

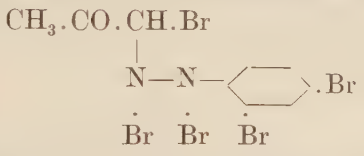
1. 0,1815 gr gaben 0,3048 gr AgBr = 71,47 % Br.
2. 0,1936 gr gaben 0,1359 gr CO_2 = 19,15 % C.
   gaben 0,0251 gr H_2O = 1,47 % H.
3. 0,1948 gr gaben bei 738 mm u. 18° 9,2 ccm N = 5,21 % N.

gef. C 19,15 %, H 1,47 %, N 5,21 %, Br 71,47 %.

Berechnet für die Formel $C_9H_7ON_2Br_5$

C 19,32 %, H 1,25 %, N 5,01 %, Br 71,56 %.

Bromverbindung von p. Bromanilin-azo-Acetessigester.



Darstellung wie bei der o. Verbindung.

7 gr p. Bromanilin-azo-Acetessigester
30 ccm Eisessig
16,1 gr Brom
16,1 gr Eisessig.

Ausbeute der Bromverbindung 11 gr = 89 % der Theorie.

Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man den Körper in kleinen gelben Nadeln, die bei 139° schmelzen.

Analysen.

1. 0,1811 gr gaben 0,3047 gr AgBr = 71,6 % Br.
2. 0,2044 gr gaben 0,1466 gr CO_2 = 19,56 % B.
   gaben 0,0290 gr H_2O = 1,56 % H.
3. 0,1912 gr gaben b. 740 mm u. 19° 8,9 ccm N 5,21 % N.

gef. C 19,56 %, H 1,56 %, N 5,21 %, Br 71,6 %.

Berechnet für die Formel $C_9H_7ON_2Br_5$.

C 19,32 %, H 1,25 %, N 5,01 %, Br 71,56 %.

Die Bromierungsprodukte der o. und p. Verbindungen sind somit unter sich, und mit der Bromverbindung des Anilin-azo-Acetessigesters identisch.

Bromverbindung von m. Bromanilin-azo-Acetessigester.

$C_9H_7ON_2Br_5$.

10 gr m. Bromanilin-azo-Acetessigester werden bei Wasserbadtemperatur in 30 ccm Eisessig gelöst, und zur heissen Lösung 23 gr Brom in 23 gr Eisessig allmählich zugegeben. Nach beendetem Eintragen erhitzt man noch einige Stunden auf dem Wasserbad weiter. Es scheidet sich eine gelbe kristallförmige Masse ab, deren Ausbeute 16 gr, die 90,6 % der Theorie entsprechen, betrug und die aus Eisessig umkristallisiert den Schmelzpunkt 162—163° aufwies.

Analysen.

1. 0,1648 gr gaben 0,2774 gr AgBr = 71,64 % Br.
2. 0,1824 gr „ 0,1297 gr CO_2 = 19,39 % C
   „ 0,0273 gr H_2O = 1,49 % H.
3. 0,1847 gr „ bei 732 mm u. 17° 8,7 ccm N = 5,26 % N.

gef. C 19,39 %, H 1,49 %, N 5,26 %, Br 71,64 %.

Berechnet die Formel $C_9H_7ON_2Br_5$.

C 19,32 %, H 1,25 %, N 5,01 %, Br 71,56 %.

Da die prozentuale Zusammensetzung des m. Produktes die gleiche wie die o. und p. Verbindung ist, so liegt hier eine Isomerie vor. An die Stelle des Bromatoms, das bei den andern Produkten in den aliphatischen Teil substituierend eingetreten ist, ist jedenfalls das Bromatom in m. Stellung getreten, d. h. durch das Vorhandensein dieses m. Bromatoms wurde die Substitution im aliphatischen Teil unterdrückt. Eingehendere Untersuchungen über die Konstitution dieses Körpers wurden hier nicht vorgenommen.

Reduktion der Bromverbindung des Anilin-azo-Acetessigesters.
$C_8H_6ONBr_2$.

10 gr reines umkristallisiertes Bromierungsprodukt werden in 100 ccm Alkohol + 10 ccm conc. Salzsäure aufgenommen und verkocht. In die Lösung (wenn einiges nicht gelöst ist, ist darauf nicht Rücksicht zu nehmen) trägt man in kleinen Portionen innerhalb einer halben Stunden 6 gr Zinkstaub ein. Nach beendetem Eintragen kocht man eine halbe Stunde weiter und gibt von Zeit zu Zeit noch mehrmals je einen ccm conc. Salzsäure zu. Man kocht noch eine Stunde und nimmt dann eine Probe heraus. Beim Abkühlen darf keine Abscheidung mehr erfolgen. Ist dies der Fall, so giesst man das Ganze in ein Becherglas mit Wasser, rührt um, und lässt eine halbe Stunde stehen. Man äthert nun mit gewöhnlichem Aether mehrmals aus und lässt den Aether bei gew. Temperatur verdunsten. Das Gefäss in dem die Verdunstung vorgenommen wird, ist auf einen Tonteller zu stellen, da die Substanz über den Rand kriecht. Mit den am Rand sich ansammelnden Kristallen impft man die Flüssigkeit. Das Ganze erstarrt zu einem Kristallbrei, den man absaugt, und auf Ton presst. Das so erhaltene 2.4.Dibromanilin wird nun mit Essigsäureanhydrit überschichtet und 10 Min. lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch giesst man in ein Gemenge von 7 ccm Eisessig und 14 ccm Wasser, gibt Tierkohle zu, kocht auf, filtriert ab, und lässt erkalten. Es scheidet sich die Acetylverbindung des 2.4.Dibromanilins in schneeweissen Kristallen ab. Die Ausbeute betrug 3 gr gleich 57 % der Theorie und stimmt mit dem von Griess für 2.4.Dibromazetanilid angegebenen Schmelzpunkt 146° überein.

Analysen.

1. 0,1743 gr gaben 0,2227 gr AgBr 54,37 % Br.
2. 0,1666 gr „ 0,2004 gr CO_2 32,89 % C.
„ 0,0367 gr H_2O 2,47 % H.
3. 0,1940 gr „ b. 741 mm u. 20° 8,5 ccm N 4,89 % N.

gef. C 32,89 %, H 2,47 %, N 4,89 %, Br 54,37 %.

Berechnet für die Formel .

C 32,78 %, H 2,39 %, N 4,78 %, Br 54,58 %.

Bromverbindung von o. Toluidin-azo-Acetessigester.

$C_{11}H_{11}O_2N_2Br_5$.

9,3 gr o. Toluidon-azo-Acetessigester werden bei Wasserbadtemperatur in 30 ccm Eisessig gelöst. Zur Lösung gibt man allmählich ein Gemenge von 33 gr Brom in 33 gr Eisessig zu. Ist das Eintragen beendet, so erwärmt man noch drei Stunden auf dem Wasserbad, lässt erkalten und über Nacht stehen. Es scheidet sich in feinen gelben Kristallen das Reaktionsprodukt ab, dessen Ausbeute 16 gr betrug. Die Mutterlauge des Bromkörpers wurde noch mit Wasser bis zur Sättigung eingeengt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatten sich nochmals 2,2 gr abgeschieden, sodass eine Gesamtausbeute von 18,2 gr erzielt wurde, die 80 % der Theorie entspricht. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 109—110°.

Analysen.

1. 0,1783 gr gaben 0,2789 gr AgBr = 66,52 % Br.
2. 0,1980 gr „ 0,2563 gr AgBr = 66,32 % Br.
3. 0,1750 gr „ 0,1396 gr CO_2 = 21,7 % C.
„ 0,0303 gr H_2O = 1,917 % H.
4. 0,2000 gr „ 0,1633 gr CO_2 = 22,2 % C.
„ 0,0300 gr H_2O = 1,68 % H.

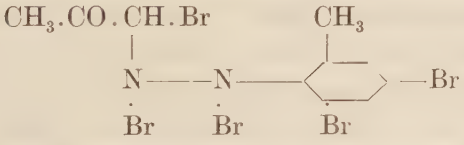
5. 0,1760 gr gaben 0,1408 gr CO_2 = 21,82% C.
„ 0,0285 gr H_2O = 1,76% H.
6. 0,2184 gr „ 0,1777 gr CO_2 = 21,68% C.
„ 0,0414 gr H_2O = 2,12% H.
7. 0,1921 gr „ b. 736 mm u. 17° 8,2 ccm N = 4,79% N.
8. 0,1843 gr „ b. 744 mm u. 19° 8 ccm N = 4,88% N.

Gefunden: 1. Br. 66,52%
2. Br. 66,32%
3. C 21,7%, H 1,92%
4. C 22,2%, H 1,68%
5. C 21,82%, H 1,76%
6. C 21,68%, H 2,12%
7. N 4,79%
8. N 4,88%

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_5$.
Br. 66,38%, C 21,9%, H 1,82% N 4,65%

Auf Grund dieser Analysenresultate wurde dem Körper die Formel $C_{11}H_{11}O_2N_2Br_5$ zugesprochen.

Bromverbindung von p. Toluidin-azo-Acetessigester.



10 gr Toluidin-azo-Acetessigester werden in 30 ccm Eisessig unter gelinder Wärmezufuhr gelöst. Zur Lösung lässt man in kleinen Mengen allmählich 33 gr Eisessig zufliessen. Das Gemenge erwärmt sich stark durch seine eigene Reaktionstemperatur, jedoch nicht bis zum Sieden. Ist alles eingetragen, so wird auf dem Wasserbad noch zwei Stunden weiter erhitzt. Man lässt abkühlen, und über Nacht stehen. Die rotbraune Flüssigkeit erstarrt zu einem gelben Kristallbrei.

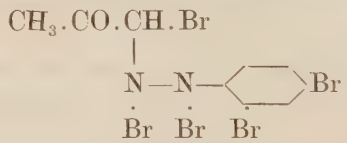
Die Ausbeute betrug 12,5 gr, wovon 2 gr durch Einengen der Mutterlauge mit Wasser erhalten wurde, und entspricht 68 % der Theorie. Die durch Umkristallisieren aus Eisessig erhaltenen feinen gelben Nadeln schmelzen bei 134—135°.

Analysen.

1. 0,2042 gr gaben 0,3342 gr AgBr = 69,65 % Br.
2. 0,1953 gr „ 0,1509 gr CO_2 = 21,08 % C.
„ 0,0246 gr H_2O = 1,4 % H.
3. 0,1802 gr „ b. 744 mm u. 18° 7,9 ccm N = 4,95 % N.

Gefunden: C 21,08 %, H 1,04 %, N 4,95 %, Br 69,65 %.
Berechnet für die Formel: $C_{10}H_9N_2OBr_5$.
C 20,96 %, H 1,57 %, N 4,89 %, Br 69,78 %.

Bromverbindung von 3 methyl 4 Anilin-azo-Isoxazolon.



8,5 gr Isoxazolon werden in 125 ccm Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst. Zur heissen Lösung gibt man allmählich ein Gemenge von 34 gr Brom in 34 gr Eisessig. Das Reaktionsgemisch wurde noch 6 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung bleibt klar, ohne die geringste Trübung zu zeigen. Erst beim Erkalten scheidet sich die Bromverbindung in feinen, hellgelben Nadeln ab, die mit weissen kleinen Kristallen durchsetzt waren. Man nutscht ab und wäscht mit wenig kaltem Eisessig, zur Entfernung des etwa noch mechanisch anhaftenden Broms, und dann mit Wasser, zur Auslösung der weissen Kristalle, nach. Die Ausbeute des trockenen Körpers betrug 16 gr gleich 68,5 % der Theorie, wovon 3 gr durch Einengen der Mutterlauge

mit Wasser erhalten worden waren. Aus Eisessig kristallisiert der Bromkörper in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 139° aus.

Behandlung des Waschwassers:

Das Waschwasser wird auf $^2/_3$ seines Volumens eingedampft und folgendermassen behandelt:

1. Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, ergibt Bromwasserstoffauftreten.

2. Mit conc. Kalilauge erwärmt, ergibt Ammoniakgeruch.

3. Mit Silbernitrat in salpetersaure Lösung ergibt Bromsilberniederschlag.

Durch diese Reaktionen wurden die weissen Kristalle als Ammoniumbromid identifiziert.

Analysen.

1. 0,1817 gr gaben 0,3050 gr AgBr = 71,44% Br.
2. 0,1754 gr „ 0,1240 gr CO_2 = 19,28% C.
„ 0,0203 gr H_2O = 1,295% H.
3. 0,1842 gr „ bei 732 mm u. 19° 8,6 ccm N = 5,16% N.

Gefunden: Br 71,44%, C 19,28%, H 1,295%, N 5,16%.
Berechnet für die Formel: $C_9H_7ON_2Br_5$.

Br 71,56%, C 19,32%, H 1,25%, N 5,01%.

Bromverbindung von 3 methyl 4 o. Toluidin-azo-Isoxazolon.

7,5 gr Isoxazolon werden in 95 ccm Eisessig bei Wasserbadtemperatur gelöst. Zur heissen Lösung gibt man allmählich in kleinen Mengen 30 gr Brom u. 30 gr Eisessig. Ist das Eintragen beendet, so erhitzt man noch etwa 2 Stunden weiter, lässt abkühlen und über Nacht stehen. Das gelbe Reaktionsprodukt schied sich in, aus kleinen Nädelchen bestehenden, Kristalldrusen ab. Der Körper wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbad wieder in Lösung gebracht, und vier Stunden noch weiter

erwärmt. Man lässt nun durch Einstellen des Gefässes, indem die Reaktion vorgenommen wurde, in heisses Wasser langsam erkalten. In grossen grüngelben Nadeln kristallisiert die Bromverbindung analysenrein aus. Es wird abgenutscht, mit Eisessig und dann mit Wasser gewaschen.

Die Ausbeute betrug 9 gr. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere 2 gr erhalten, sodass eine Gesamtausbeute von 11 gr erzielt wurde, die 56 % der Theorie entspricht.

Das bei dem Erkalten sich ausscheidende Rohprodukt, sowie das aus Eisessig umkristallisierte zeigt den Schmelzpunkt 125—126°.

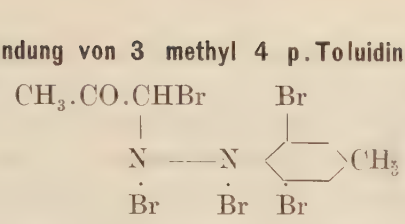
Analysen.

1. 0,2226 gr gaben 0,3644 gr AgBr = 69,67 % Br.
2. 0,1784 gr „ 0,1362 gr CO_2 = 20,82 % C.
„ 0,0224 gr H_2O = 1,405 % H.
3. 0,1941 gr „ 0,1508 gr CO_2 = 21,1 % C.
„ 0,0230 gr H_2O = 1,326 % H.
4. 0,1672 gr „ 0,1292 gr CO_2 = 21,08 % C.
„ 0,0190 gr H_2O = 1,28 % H.
5. 0,2002 gr „ bei 718 mm u. 18° 9,3 ccm N 5,13 % N.

Gefunden: 1. Br. 69,86 %
2. C. 20,82 % H 1,41 %
3. C. 21,1 % H 1,33 %
4. C. 21,08 % H 1,28 %
5. N. 5,13 %

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_9ON_2Br_5$.
Br. 69,86 %, C 20,96 %, H 1,57 %, N 4,89 %.

Bromverbindung von 3 methyl 4 p. Toluidin-azo-Isoxazolon.



8,5 gr Isoxazolon werden bei Wasserbadtemperatur in 190 ccm Eisessig gelöst. Zur Lösung gibt man in kleinen Mengen 28,5 gr Br. in 28,5 gr Eisessig. Nach beendetem Eintragen wird noch 9 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Gegen das Ende dieser Zeit schied sich zuerst Ammoniumbromid in kleinen farblosen Kristallen ab. Das gelbe Reaktionsprodukt kristallisierte erst beim Erkalten in prächtigen Nadeldrusen aus. Nun wurde abgenutscht und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute ergab: 13,5 gr die 60 % der Theorie entsprachen. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigte die Bromverbindung den Schmelzpunkt 134—135°.

Analysen.

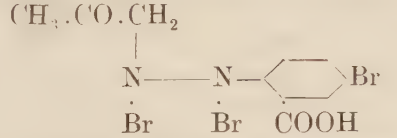
1. 0,1746 gr gaben 0,2862 gr AgBr = 69,76 % Br.
2. 0,1843 gr „ 0,1426 gr CO_2 = 21,1 % C.
„ 0,0280 gr H_2O = 1,7 % H.
3. 0,1934 gr „ bei 138 mm u. 17° 8,5 ccm N. 4,95 % N.

Gefunden: Br 69,76 %, C 21,1 %, H 1,7 %, N 4,95 %.

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_9ON_2Br_5$.

Br 69,86 %, C 20,96 %, H 1,57 %, N 4,89 %.

Bromverbindung von Anthranilsäure-azo-Acetessigester.



10 gr Anthranilsäure-azo-Acetessigester werden bei Wasserbadtemperatur in 30 ccm Eisessig gelöst. Zu

dieser Lösung lässt man 18 gr Brom in 18 gr Eisessig allmählich zufliessen. Das Gemenge wird nach beendetem Eintragen noch zwei Stunden auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Hiebei tritt Abscheidung des gelben Bromkörpers ein. Seine Ausbeute betrug 15,5 gr gleich 97 % der Theorie, wovon 2 gr aus der Mutterlauge erhalten waren. Aus Eisessig umkristallisiert, zeigt der Körper unter Schwarzwerden den Schmelzpunkt 216—217°.

Analysen.

1. 0,1916 gr gaben 0,2371 gr AgBr = 52,66 % Br.
2. 0,2018 gr „ 0,2003 gr CO_2 = 27,1 % C.
„ 0,0373 gr H_2O = 2,07 % H.
3. 0,1742 gr „ bei 741 mm u. 19° 0,8 ccm N = 6,31 % N.

Gefunden: C 27,1 %, H 2,07 %, N 6,31 %, Br 52,66 %.

Berechnet wird die Formel: $C_{10}H_9O_3N_2Br_3$

C 26,9 %, H 2,02 %, N 6,3 %, Br 52,68 %.

Bromverbindung des Oxims des Anthranilsäure-azo-Acetessigesters.

8 gr Oxim werden in 310 Eisessig heiss gelöst und unter Benützung eines Heisswassertrichters durch einen Faltenfilter vom Nichtgelösten abfiltriert. In diese heisse Lösung lässt man allmählich 15 gr Brom in 15 gr Eisessig einlaufen. Nach beendetem Eintragen erhitzt man auf dem Wasserbad noch 2—3 Stunden weiter. Die erkaltete Lösung scheidet das Reaktionsprodukt in feinen grüngelben Kristallen mit einer Ausbeute von 5 gr ab. Aus der Mutterlauge dieses Körpers erhält man durch Einengen mit Wasser noch weitere 3 gr, sodass eine Gesamtausbeute von 8 gr vorliegt, die bei Annahme einer Formel $C_{11}H_9O_4N_2Br_4$ 40 % der Theorie entsprechen.

Aus Eisessig umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 227°.

Analysen.

1. 0,1810 gr gaben 0,2463 gr AgBr = 57,91 % Br.
2. 0,1683 gr „ 0,1525 gr CO_2 = 24,71 % C.
„ 0,0253 gr H_2O = 1,34 % H.
3. 0,1663 gr „ 0,1520 gr CO_2 = 24,93 % C.
„ 0,0258 gr H_2O = 1,73 % H.
4. 0,1948 gr „ 0,1783 gr CO_2 = 24,96 % C.
„ 0,0360 gr H_2O = 2,06 % H.
5. 0,1943 gr „ bei 734 mm u. 17° 9,3 ccm N = 5,36 % N.

Gefunden: 1. Br 57,91 %
2. C 24,71 %, H 1,34 %.
3. C 24,93 %, H 1,73 %.
4. C 24,96 %, H 2,06 %.
5. N 5,36 %.

Berechnet für die mutmassliche Formel: $C_{11}H_9O_4N_2Br_4$.
Br 57,7 %, C 23,9 %, H 1,81 %, N 5,06 %.

Darstellung von Bromierungsprodukten bei höherer Temperatur.

Bromverbindung von o. Toluidin-azo-Acetessigester.

10 gr o. Toluidin-azo-Acetessigester werden in 45 ccm heissem Eisessig gelöst; zur heissen Lösung lässt man 20 gr Brom in 10 gr Eisessig allmählich zulaufen. Nach einiger Zeit tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein. Man erhitzt nun die Reaktionsflüssigkeit auf der Asbestplatte mit starker Flamme solange weiter, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entweichen, und lässt erkalten. Es scheidet sich eine gelbe Kristallmasse ab, die abgenutscht und auf Tonteller in evakuierten Exsiccator bei Gegenwart von Aetzkalistücken zur Entfernung der letzten Spuren Eisessig getrocknet wird. Die Ausbeute betrug 13,7 gr. Unter Zusatz von Tierkohle 2 mal

aus gew. Alkohol umkristallisiert zeigt der Körper den Schmelzpunkt 136,5°.

Analysen.

1. 0,1741 gr gaben 0,2680 gr AgBr = 65,5 % Br.
2. 0,1839 gr „ 0,1550 gr CO_2 = 23,016 % C.
„ 0,0250 gr H_2O = 1,52 % H.
3. 0,1608 gr „ 0,1352 gr CO_2 = 23,03 % C.
„ 0,0230 gr H_2O = 1,60 % H.
4. 0,2132 gr „ 0,1785 gr CO_2 = 22,83 % C.
„ 0,0290 gr H_2O = 1,52 % H.
5. 0,1780 gr „ 0,1506 gr CO_2 = 23,09 % C.
„ 0,0192 gr H_2O = 1,207 % H.
6. 0,2182 gr „ bei 722 mm u. 18° 10,1 ccm N = 5,144 % N.

Bromverbindung von 3 methyl 4 o. Toluidin-azo-Isoxazolon.

Darstellung wie bei der Acetessigesterverbindung. s. d.

7,7 gr Isoxazolon, 120 ccm Eisessig,
28,5 gr Brom
28,5 gr Eisessig.

Der Bromkörper ergab eine Ausbeute von 9,2 gr und zeigte aus abs. Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 120°.

Bromverbindung von Anthranilsäure-azo-Acetessigester.

Darstellung wie oben.

10 gr Anthranilsäure-azo-Acetessigester
120 ccm Eisessig,
29 gr Brom,
29 gr Eisessig.

Ausbeute 17,2 gr. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt das Reaktionsprodukt bei 237—238° unter Schwarzwerden.

Analysen.

1. 0,1738 gr gaben 0,2293 gr AgBr = 56,15 % Br.
2. 0,1835 gr „ 0,1660 gr CO_2 = 24,67 % C.
„ 0,0264 gr H_2O = 1,61 % H.
3. 0,1961 gr „ 0,1757 gr CO_2 = 24,43 % C.
„ 0,0220 gr H_2O = 1,28 % H.
4. 0,1912 gr „ bei 741 mm u. 19° 9,8 ccm N=5,73 % N.
5. 0,2078 gr „ bei 739 mm u. 22° 11,2 ccm N=5,94 % N.

Bromverbindung von Oxim des Anthranilsäure-azo-Acetessigesters.

8 gr Oxim wurden in 120 ccm Eisessig heiss gelöst, und zur heissen Lösung 30 gr Brom in 30 gr Eisessig allmählig zugegeben. Ist das Eintragen beendet, so erhitzt man noch 23 Stunden. Man lässt erkalten, hiebei schieden sich Kristalle von Bromammonium ab. Man filtriert davon ab und engt das gelbe Filtrat mit 110 ccm Wasser ein. Bei längerem Stehen scheidet sich die gelbe Bromverbindung ab. Die Ausbeute betrug 6,8 gr.

Unter Zusatz von Tierkohle mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 186°.

Analysen.

1. 0,1834 gr gaben 0,2411 gr AgBr = 55,94 % Br.
2. 0,1755 gr „ 0,1588 gr CO_2 = 24,55 % C.
„ 0,0293 gr H_2O = 1,86 % H.
3. 0,1750 gr „ 0,1552 gr CO_2 = 24,18 % C.
„ 0,0235 gr H_2O = 1,5 % H.
4. 0,1890 gr „ 0,1708 gr CO_2 = 24,64 % C.
„ 0,0295 gr H_2O = 1,74 % H.
5. 0,2067 gr „ bei 735 mm u. 21° 10,9 ccm N=5,80 % N.
6. 0,1730 gr „ bei 736 mm u. 19° 9 ccm N=5,78 % N.

Bromverbindung von β Naphtylamin-azo-Acetessigester.

10 gr Naphtylamin-azo-Acetessigester werden in 40 ccm Eisessig heiss gelöst, und allmählich mit einer Lösung von 10 gr Brom in 10 gr Eisessig versetzt. Nach beendetem Eintragen erhitzt man noch 4 Stunden weiter. Beim Erkalten scheidet sich der gelbe Bromkörper mit einer Ausbeute von 13 gr ab.

Aus Alkohol umkristallisiert schmilzt die Verbindung unter Zersetzung sehr ungenau bei 200—208°.

Bromverbindung von 3 methyl 4 β Naphtylamin-azo-Isoxazolon.

5 gr Isoxazolon werden in 100 ccm Eisessig heiss gelöst. Zur heissen Lösung gibt man in kleinen Mengen 6 gr Brom in 6 gr Eisessig zu. Unter lebhafter Reaktion tritt Abscheidung des gelben Reaktionsproduktes ein, das durch weiteres Kochen wieder in Lösung gebracht werden könnte. Beim Abkühlen scheidet sich der Körper als gelbe Kristallmasse ab.

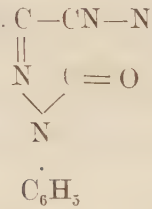
Die Ausbeute ergab 7,9 gr. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 171—172°.

Analysen.

1. 0,1673 gr gaben 0,1972 gr CO_2 = 32,15 % C.
   „ 0,0416 gr H_2O = 2,78 % H.
2. 0,1760 gr „ 0,2062 gr CO_2 = 31,96 % C.
   „ 0,0165 gr H_2O = 1,05 % H.
3. 0,1680 gr „ 0,1984 gr CO_2 = 32,21 % C.
   „ 0,0313 gr H_2O = 2,08 % H.
4. 0,1803 gr „ 0,2109 gr CO_2 = 31,91 % C.
   „ 0,0288 gr H_2O = 1,78 % H.

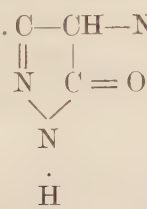
Azopyrazolone.

1 Phenyl 3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon.



30 gr Anilin-azo-Acetessigester werden in 100 ccm Eisessig aufgenommen und mit 11,6 gr Phenylhydrazin versetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad erwärmt, hiebei färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Nach einiger Zeit bemerkt man auch kristallförmiges Abscheiden des Reaktionsproduktes. Man erwärmt noch eine Stunde weiter, nimmt vom Wasserbad ab und lässt erkalten. Das Ganze erstarrt zu einem Kristallbrei. Nun wird abgenutcht, mit Eisessig, verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und dann getrocknet. Der Körper wurde in einer Ausbeute von 43 gr erhalten, die 91,8% der Theorie entsprechen, und zeigt aus Eisessig umkristallisiert, den Schmelzpunkt 156—157°.

3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon.



30 gr Anilin-azo-Acetessigester werden in 100 gr Eisessig aufgenommen. Hiezu werden 25 gr Hydrazinhydrat zugegeben, und das Ganze eine Stunde lang auf

dem Wasserbad erwärmt. In orangefarbenen Kristallen scheidet sich, nachdem sich die Lösung hellrot gefärbt hat, das Pyrazolon ab, in einer Ausbeute von 31,5 gr, die 89,6% der Theorie entspricht. Aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 197°.

Perbromide der Azopyrazolone.

Perbromid von 1 Phenyl 3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon.

Man löst 10 gr reines umkristallisiertes Pyrazolon in 45 ccm kaltem Chloroform. Zu dieser Lösung gibt man allmählich unter Kühlen, — zeitweises Einstellen in Eiswasser — damit sich durch die hohe Reaktionstemperatur das gebildete Perbromid nicht zu zersetzen vermag, 23 gr Brom in 23 gr Chloroform. Ist diese Bromlösung beinahe ganz eingetragen, so scheidet sich ein dunkelrotbrauner Körper ab. Man erhitzt noch gelinde eine Stunde lang auf dem Wasserbad, wobei das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrt. Nun nutscht man ab, und wäscht zur Entfernung des etwa noch anhaftenden Broms mit kaltem Chloroform, und dann zur Entfernung der Chloroformreste und zum Trocknen mit Aether nach. In diesem Stadium soll sich der Körper am Abend befinden. Man lässt über Nacht zum weiteren Trocknen im Exsiccator stehen und schliesst das Reaktionsprodukt sofort am nächsten Morgen zur Analyse in die Bombe ein. Der Schmelzpunkt für diesen Körper lag unter Bromabspaltung bei 227—228° und seine Ausbeute betrug 26 gr.

1. Brombestimmung.

0,1621 gr gaben 0,2245 gr AgBr = 58,81% Br.

Theorie analog eines Körpers von Freer für die Formel $C_{16}H_{12}ON_4Br_5$ 59,14%. Es befinden sich also keine 6 Bromatome im Molekul, sondern 5.

Das analysierte Perbromid lässt man weiter 10 Tage an der Luft stehen.

2. Brombestimmung.

0,1849 gr gaben 0,1840 gr AgBr = 42,35 % Br.

Dies entspricht einer Abnahme von 16,46 % Br. gegenüber der ersten Bestimmung.

Lässt man diesen Körper noch weitere 14 Tage stehen, so lässt sich wiederum eine Abnahme von Brom feststellen.

3. Brombestimmung.

0,1548 gr gaben 0,1481 gr AgBr = 40,71 % Br.

Der Körper hat somit um 1,64 % abgenommen.

Diese Abnahme schreitet nun stetig aber immer langsamer weiter, doch ohne bis zum einfachen Dibromid zu gehen. Ebensowenig lässt sich durch Kochen mit Eisessig die Abspaltung von Brom bis zu diesem Punkte treiben.

Da unter diesen Bedingungen die Kohlenwasserstoffbestimmungen zu keinen genauen Resultaten geführt hätten, so wurden sie an dieser Stelle unterlassen.

Behandlung des Perbromids mit Eisessig.

15 gr Perbromid wurden aus 200 ccm heissem Eisessig umkristallisiert. Unter Entweichen von Brom schied sich beim Erkalten ein Körper von helloranger Farbe mit dem Schmelzpunkt 219—220° und einer Ausbeute von 5 gr ab.

Wie aus folgenden Analysen ersichtlich ist, nimmt mit jedem weiteren Umkristallisieren und Erhitzen, der Bromgehalt ab, während der Kohlenstoffgehalt zunimmt.

Analysen.

1. nach einmaligem Umkristallieren:

0,1978 gr gaben 0,2955 gr CO_2 = 40,56 % C.
„ 0,0361 gr H_2O = 2,03 % H.

2. nach zweimaligem Umkristallisieren:

0,2021 gr gaben 0,3103 gr CO_2 = 41,87 % C.
„ 0,0482 gr H_2O = 2,67 % H.
0,1647 gr „ 0,2536 gr CO_2 = 41,996 % C.
„ 0,0360 gr H_2O = 2,44 % H.

3. nach dreimaligem Umkristalisieren:

0,1680 gr gaben 0,2614 gr CO_2 = 42,44 % C.
„ 0,0394 gr H_2O = 2,62 % H.
0,1669 gr „ 0,1579 gr AgBr = 40,26 % Br.

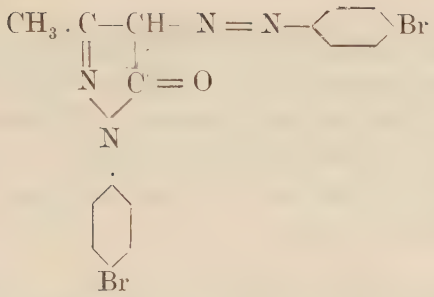
4. Nach weiterem 5 stündigem Kochen mit Eisessig.

0,1709 gr gaben 0,2460 gr CO_2 = 42,1 % C.
„ 0,0446 gr H_2O = 2,92 % H.
0,1747 gr „ 0,1574 gr AgBr = 38,34 % Br
0,1974 gr „ bei 738 mm u. 18° 20 ccm N=11,35 N.

Theorie für die Formel des Dibromids
C 44,05 %, H 2,75 %, N 12,27 %, Br 36,67 %.

Behandlung des Perbromids mit Ammoniak.

Man lässt zu 10 gr trockenem Perbromid in Tropfen 50 ccm conc. Ammoniak allmählich zufliessen. Es tritt sofort lebhafte Reaktion ein, die starke Erwärmung und Nebelbildung hervorruft. Das Perbromid färbt sich teilweise dunkel. Nach beendetem Eintragen erhitzt man zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks eine Stunde lang auf dem Wasserbad, nutscht ab, wäscht mit Wasser nach und kristallisiert mit Tierkohle aus Eisessig um. Nach zweimaligem Umkristallisieren zeigt der in das einfache Dibromid



übergegangene Körper den Schmelzpunkt 217°, indess die Ausbeute 4 gr betrug.

Analysen.

1. 0,1745 gr gaben 0,2805 gr CO_2 = 43,84 % C.
   „ 0,0391 gr H_2O = 2,51 % H.
2. 0,1841 gr „ bei 721 mm u. 17° 20,5 ccm N = 12,25 % N.
3. 0,1697 gr „ 0,1477 gr AgBr = 36,95 % Br.

Gefunden: C 43,84 %, H 2,51 %, N 12,25 %, Br 36,95 %.

Berechnet für die Formel: $C_{16}H_{12}ON_4Br_2$.

C 44,05 %, H 2,75 %, N 12,27 %, Br 36,67 %.

Perbromid von 3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon.

Die Darstellung wird unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Perbromid von Iphenyl 3 methyl 4 Anilinazo 5 Pyrazolon vorgenommen.

10 gr reines umkristallisiertes Pyrazolon
75 gr Chloroform
24 gr Brom
24 gr Chloroform.

In gleicher Weise und mit der gleichen Schnelligkeit wie bei der obigen Darstellung wird das Perbromid gereinigt und getrocknet. Es schmilzt unter Bromabspaltung ziemlich ungenau bei 195 –197°. Seine Ausbeute betrug 25,5 gr.

1. Brombestimmung.

0,2019 gr gaben 0,2902 gr AgBr = 61,17 % Br.

Theorie für die der Eibnerschen Verbindung analogen Formel $C_{10}H_9ON_4Br_5$ Br 66,53 %.

Theorie für die um 1 Bromatom ärmere Formel $C_{10}H_9ON_4Br_4$ Br 61,42 %.

2. Brombestimmung.

Nach zehntägigem Stehen gibt der Körper folgende Analyse.

0,1821 gr gaben 0,2524 gr AgBr 56,84 % Br.

Dies entspricht einer Abnahme von 4,4 % Br. Die Abspaltung von Brom geht hier scheinbar langsam vor sich, wie bei dem Perbromid von 1 Phenyl 3 methyl 4 Anilin-azo 5 Pyrazolon.

Behandlung des Perbromids mit Eisessig.

10,5 gr Perbromid werden aus 75 gr heissem Eisessig umkristallisiert. Man erhält ein hellorangefarbenes Produkt vom Schmelzpunkt 218—219° mit einer Ausbeute von 3,5 gr.

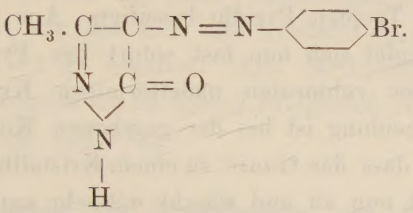
Analysen.

1. 0,1896 gr gaben 0,2252 gr CO_2 = 32,39 % C.
   „ 0,0475 gr H_2O = 2,8 % H.
2. 0,1819 gr „ 0,2163 gr CO_2 = 32,43 % C.
   „ 0,0440 gr H_2O = 2,71 % H.
3. 0,1678 gr „ 0,1788 gr AgBr = 45,15 % Br.
4. 0,1742 gr „ bei 739 mm u. 18° 23 ccm N = 14,80 % N.

Theorie für das einfache Bromid $C_{10}H_9ON_4Br$.

C 33,39 %, H 2,3 %, N 15,21 %, Br 44,42 %,

Behandlung des Perbromids mit Ammoniak.



Zu 10 gr trockenem Perbromid werden allmählich tropfenweise 50 ccm conc. Ammoniak zugegeben. Es tritt unter starker Erwärmung und Nebelbildung lebhafte Reaktion ein, und die Farbe des Körpers schlägt nach braun um. Man erhitzt etwa noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbag, und nutscht dann ab. Die Ausbeute ergab 4,1 gr.

Das Perbromid war in das einfache Bromid übergegangen, und zeigte als solches aus Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert den Schmelzpunkt 220—221°.

Analysen.

1. 0,1741 gr gaben 0,2715 gr CO_2 = 42,53 % C.
„ 0,0552 gr H_2O = 3,55 % H.
2. 0,1642 gr „ bei 731 mm u. 18° 29,5 ccm N = 19,94 % N.
3. 0,0969 gr „ 0,0640 gr AgBr = 28,11 % Br.

Gefunden: C 42,53 %, H 3,55 %, N 19,94 %, Br 28,11 %.

Berechnet für die Formel: $C_{10}H_9ON_4Br$.

C 42,72 %, H 3,23 %, N 20,03 %, Br 28,44 %.

Pyridinverbindungen.

Pyridinverbindung des Bromproduktes von 3 methyl 4 o . Toluidin-azo-Isoxazolon.

3,9 gr der Bromverbindung werden in 11 ccm Pyridin unter Eiswasserkühlung gelöst. Man lässt die intensiv

rot gefärbte Flüssigkeit kurze Zeit stehen, und setzt dann 17,5 ccm Wasser zu. Die eingetretene Trübung wird durch einen Tropfen Pyridin beseitigt. Aus der klaren Lösung scheidet sich nun fast sofort der Pyridinkörper in prächtigen rubinroten nadelförmigen Kristallen ab Diese Abscheidung ist bei der gegebenen Konzentration so intensiv, dass das Ganze zu einem Kristallbrei erstarrt. Man nutscht nun ab und wäscht mit sehr wenig Alkohol das noch anhaftende Pyridin fort. Im evacuierten Exsiccator getrocknet, ergeben die Kristalle eine Ausbeute von 3 gr und zeigen aus Methylalkohol umkristallisiert in prächtigen Nadeln den Schmelzpunkt 151°.

Analysen.

1. 0,1658 gr gaben 0,1903 gr CO_2 = 31,3 % C.
   „ 0,0260 gr H_2O = 1,75 % H.
2. 0,1827 gr „ 0,2111 gr CO_2 = 31,5 % C.
   „ 0,0320 gr H_2O = 1,96 % H.
3. 0,1742 gr „ bei 18° u. 730 mm 15,3 ccm N = 9,74 % N.
4. 0,1958 gr „ 0,2611 gr AgBr = 56,75 % Br.
5. 0,1848 gr „ 0,2456 gr AgBr = 56,56 % Br.

Gefunden:

1. C 31,3 %, H 1,75 %,
2. C 31,5 %, H 1,96 %,
3. N 9,74 %,
4. Br 56,75 %.
5. Br 56,56 %.

Berechnet für die Formel: $C_{11}H_8N_3Br_3$.

C 31,3 %, H 1,9 %, N 9,96 %, Br 56,85 %.

Pyridinverbindung des Bromproduktes von o.Tol.-azo-Acetessigester.

2,4 gr der Bromverbindung wurden unter Eiskühlung in 5,5 ccm Pyridin gelöst. Nach zwölfstündigem Stehen,

filtrierte man vom Ungelösten ab und setzt den Filtrat vorsichtig Wasser bis zum Sättigungsgrad zu. Nach kurzer Zeit schieden sich rote Kristalle ab, die eine Ausbeute von 1,2 gr ergaben. Aus Methylalkohol umkristallisiert zeigten sie in feinen rubinroten Nädelchen den Schmelzpunkt 141—142°.

Pyridinverbindung des Bromproduktes von Anthranilsäure-azo-Acetessigster.

5 gr der Bromverbindung werden in 40 ccm Pyridin kalt gelöst und vom Rückstand abfiltriert. Die hellgelbe Lösung vertieft sich allmählich beim Stehen. Nach 18 Stunden sättigt man die Lösung mit 109 ccm Wasser ab, und lässt noch einige Zeit stehen. Es scheidet sich ein bräunlicher Körper kristallförmig ab in einer Ausbeute von 5,5 gr. Aus Methylalkohol umkristallisiert, schmilzt der Körper bei 187°.

Diese Pyridinkörper schmelzen alle unter Zersetzung, d. h. Schwarzwerden.